



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

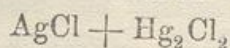
Reaktionen der Anionen

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Schwefelwasserstoffgruppe Tabelle V, Seite 224 gesucht.) Man filtriert, wäscht mit wenig kaltem Wasser, kocht mit viel Wasser, filtriert heiß und wäscht mit kochendem Wasser, bis zur völligen Entfernung des Bleies.

**Rückstand:**



Man behandelt mit Bromwasser,<sup>1)</sup> kocht bis zum Vertreiben des überschüssigen Broms und filtriert.

**Rückstand:**



Man wäscht mit Wasser, bis im Filtrat kein Hg mehr nachgewiesen werden kann, erwärmt dann den Rückstand mit  $\text{NH}_3$ , filtriert und säuert das Filtrat mit  $\text{HNO}_3$  an; eine weiße Fällung zeigt Ag an.

**Lösung:**



Man fügt  $\text{SnCl}_2$  hinzu; eine weiße Fällung ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), die später grau wird, zeigt  $\text{Hg}^{++}$  an.

**Lösung:**



Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich, wenn viel Blei zugegen war, Kristalle von Bleichlorid aus. Man versetzt die Lösung mit Schwefelsäure, wodurch schwerlösliches, weißes Bleisulfat ausfällt, oder man versetzt mit Kaliumdichromat: gelber Niederschlag zeigt Pb an.

## Reaktionen der Anionen.

Ganz analog wie wir die Kationen in Gruppen eingeteilt haben auf Grund ihres Verhaltens zu  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , so wird man auch die Trennung und Bestimmung der Anionen durch eine geeignete Einteilung in Gruppen mit ähnlichen Löslicheitseigenschaften zu vereinfachen suchen.

Als Gruppenreagenzien kommen in erster Linie solche Kationen in Betracht, die durch Bildung schwer löslicher Salze eine Trennung der Gruppen ermöglichen. Ferner ist eine Einteilung möglich nach der Stärke der Säuren, welche die Anionen bilden; ferner besteht die Möglichkeit der Abtrennung einer Gruppe schwacher und flüchtiger Säuren.

Als wichtigste Reagenzien zur Abgrenzung von Anionengruppen auf Grund verschiedener Löslichkeit kommen ein- und zweiwertige Kationen, die wenig hydratisiert sind, an erster Stelle in Betracht. Als solche eignen sich die Silber- und Bariumionen. Daneben leisten auch die Merkurionen gute Dienste. Im Bereich der

<sup>1)</sup> Vgl. A. Thiel (Allgem. Ch. Ztg., 1904) und Ch. Centralbl. 1905, I, S. 405 — ferner Z. f. anorg. Ch. 1915, Bd. 93, S. 320.



schwachen und flüchtigen Säuren werden, analog wie in der organischen Chemie, die Trennungen durch Destillation von großer Bedeutung.

Wir wollen im Folgenden die von R. Bunsen (1878) eingeführte Gruppenteilung der Anionen nach der Löslichkeit der Silber- und Bariumsalze in Wasser und Salpetersäure verwenden. Die Prüfung der Löslichkeit der Salze in Salpetersäure entspricht einer Orientierung über die Säurestärke der betreffenden Anionen. Von untergeordneter Bedeutung ist die Unterscheidung von weißen und gefärbten Salzen. Bemerkt sei, daß eine ganz scharfe Abgrenzung der Gruppen gegeneinander nicht immer besteht. Wie zu erwarten, zeigen sich, besonders bei den mittleren Gruppen, Übergänge zueinander.<sup>1)</sup>

### Gruppe I

enthält die Säuren, deren Silbersalze weder in Wasser noch in Salpetersäure, deren Bariumsalze aber in Wasser löslich sind.

Hierher gehören: Die Halogenwasserstoffsäuren, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, Kobaltcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure, unterchlorige Säure, chlorige Säure und Stickstoffwasserstoffsäure.

### Gruppe II

enthält die Säuren, deren Silbersalze in Salpetersäure löslich, in Wasser aber schwer bis unlöslich und deren Bariumsalze wasserlöslich sind.

Hierher gehören: Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoffsäure, salpetrige Säure, Essigsäure, Cyansäure und Ameisensäure.

### Gruppe III

enthält die Säuren, deren Silbersalze weiß und in Salpetersäure löslich, deren Bariumsalze in Wasser schwer oder unlöslich, in Salpetersäure aber löslich sind.

Hierher gehören: Schweflige, selenige, tellurige, phosphorige Säure, Kohlensäure, Oxalsäure, Jodsäure, Borsäure, Molybdänsäure (Selen- und Tellursäure), Weinsäure, Citronensäure, Meta- und Pyrophosphorsäure.

<sup>1)</sup> Als Vorschläge zu anderen Einteilungen der Anionen vgl. Z. Karaglanov u. M. Dimitrov, Z. anal. Ch. 63, 1 (1924); L. Fernandes u. U. Gatti, Gazz. Chim. Ital. 53, 108 (1923).



#### Gruppe IV

enthält die Säuren, deren Silbersalze gefärbt und in Salpetersäure löslich, deren Bariumsalze wasserunlöslich aber salpetersäurelöslich sind.

Hierher gehören: Phosphorsäure, Arsensäure, Vanadinsäure, arsenige Säure, Thioschwefelsäure, Chromsäure, Perjodsäure und unterphosphorige Säure.

#### Gruppe V

enthält die Säuren, deren Silber- und Bariumsalze wasserlöslich sind.

Hierher gehören: Salpetersäure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Perschwefelsäure und die Mangansäuren.

#### Gruppe VI

enthält die Säuren, deren Silbersalze in Wasser löslich, deren Bariumsalze in Salpetersäure unlöslich sind.

Hierher gehören: Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure.

#### Gruppe VII

enthält feuerbeständige Säuren, die mit Alkalien lösliche Salze bilden.

Hierher gehören: Kieselsäure, Wolframsäure, Titansäure, Niobsäure, Tantalsäure und Zirkonsäure.

#### Gruppe I.

Silbernitrat erzeugt eine in Salpetersäure unlösliche Fällung.  
Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

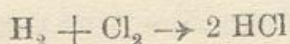
#### Chlorwasserstoffsäure HCl.

Vorkommen: Der Chlorwasserstoff findet sich in freiem Zustand in den Exhalationen der Vulkane. Der Magensaft enthält 0,3% freie Salzsäure. Weitaus der größte Teil der vorkommenden Salzsäure ist in Form der Chloride des Natriums und Magnesiums im Meerwasser und in den Salzlagern vorhanden.

Bildung: a) Aus Alkalichloriden entweicht der Chlorwasserstoff beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte.

b) Aus den Elementen bildet sich der Chlorwasserstoff beim Erhitzen des Gasgemisches (Chlorknallgas) mit explosionsartiger Heftigkeit:



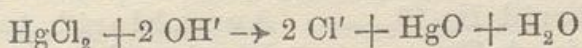


In Chlorgas kann man eine Wasserstofflampe brennen lassen und umgekehrt.

c) Aus den Chloriden der Metalloide (Säurechloride) wird beim Behandeln mit Wasser Salzsäure mehr oder weniger leicht abgespalten:



Noch allgemeiner erfolgt die Verdrängung des Chloridchlores durch Hydroxylion aus nicht dissociierenden Chloriden in alkalischer Lösung:



Eigenschaften: Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft nebelbildendes Gas. In Wasser ist er unter starker Wärmeentwicklung (infolge der Hydratation) sehr leicht löslich: 451 Vol. HCl werden bei 18°C von 1 Vol. Wasser gelöst. Das spec. Gew. der gesättigten Lösung beträgt 1.206, einem Gehalt von 42.3 gr HCl in 100 gr Wasser entsprechend. Die konzentrierte Säure des Handels vom spec. Gew. 1.18—1.19 ist 36—38%ig.

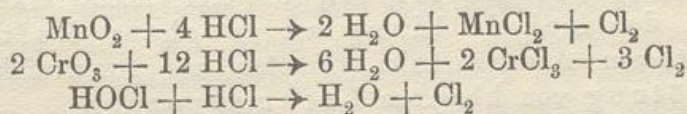
Als starke flüchtige Säure zeigt die wässrige Lösung für eine bestimmte Konzentration einen maximalen Siedepunkt. Es ist dies die bei 110°C siedende 20%ige Säure. Verdünntere Säure läßt sich durch Eindampfen auf 20% konzentrieren. Konzentriertere Säure verliert beim Sieden Chlorwasserstoff, bis ein Gehalt von 20% erreicht ist.

#### Oxydation des Chlorwasserstoffs.

Da die Affinität des freien Sauerstoffs zu Wasserstoff im Bereich von 20—70°C etwa doppelt so groß ist wie diejenige des Chlores, läßt sich der Chlorwasserstoff durch Sauerstoff und Sauerstoff abgebende Oxydationsmittel zu Chlor oxydieren.

Luftsauerstoff beginnt bei ca. 250°C den Chlorwasserstoff in Gegenwart von Kontaktsubstanzen langsam zu oxydieren.

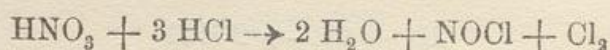
Peroxyde der schweren Metalle<sup>1)</sup>, Nitrate, Chlorate, Hypochlorite, Chromate, Selenate, Telurate, oxydieren konzentrierte Salzsäure oft schon in der Kälte zu Wasser und Chlor, z. B.:



Königswasser: Ein Gemisch von konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure, z. B. 3 Vol. HCl + 1 Vol. HNO<sub>3</sub> reagiert schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen unter Bildung von Nitrosylchlorid und freiem Chlor:

<sup>1)</sup> Die Peroxyde der leichten Metalle geben mit Salzsäure Wasserstoffperoxyd, z. B.:  $\text{BaO}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ .





Zu der stark sauren Reaktion des Gemisches tritt noch oxydierende und chlorierende Wirkung hinzu, wodurch das Königswasser zum typischen Lösungsmittel für das metallische Gold und die Platinmetalle wird.

### Löslichkeitsverhältnisse der Chloride.

Die meisten Chloride sind in Wasser löslich; schwer bis unlöslich sind:

Mercurochlorid $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	Aurochlorid $\text{AuCl}$
Silberchlorid $\text{AgCl}$	Platinchlorid $\text{PtCl}_2$
Cuprochlorid $\text{CuCl}$	Wismutoxychlorid $\text{BiOCl}$
Bleichlorid $\text{PbCl}_2$	Antimonoxychlorid $\text{SbOCl}$
Thallochlorid $\text{TlCl}$	Mercurioxychlorid $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}$

Die zerfließlichen Chloride (Lithium-, Calciumchlorid) sind alle in absolutem Alkohol, sogar in Amylalkohol löslich.

In konzentrierter Salzsäure sind die Chloride des Kaliums, Natriums und Bariums fast ganz unlöslich. Man kann sie daher leicht von den meisten übrigen Chloriden trennen durch Sättigen ihrer wässerigen Lösung mit Chlorwasserstoffgas und Filtration.

In Äther sind die meisten Chloride unlöslich; löslich sind Mercuri-, Stanno-, Stanni-, Auri- und Ferri-chlorid.

Alle Chloride, mit Ausnahme des Silberchlorids, lösen sich in Königswasser.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumchlorid.

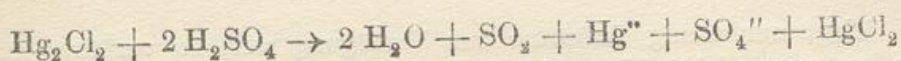
1. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) reagiert weder in der Kälte, noch in der Hitze.

2. Konzentrierte Schwefelsäure<sup>1)</sup> zersetzt in der Kälte fast alle, in der Hitze alle Chloride. Dabei entsteht Sulfat und farbloser Chlorwasserstoff, letzterer leicht erkennbar am Geruch, der Nebelbildung an feuchter Luft und bei Gegenwart von Ammoniak (Glasstab mit Ammoniak benetzt), an der Rötung von blauem Lackmuspapier.

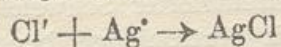
Fast gar nicht zersetzt werden Silber- und Mercurichlorid. Das Mercurochlorid zerfällt beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Mercurichlorid und metallisches Quecksilber, welches letzteres sich, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, zu Mercurisulfat löst:

<sup>1)</sup> Diese Reaktion führe man mit festem Chlorid im Reagenzglas aus.





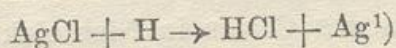
3. Silbernitrat erzeugt eine weiße, käsige Fällung von Silberchlorid:



unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak, Cyankalium und Natriumthiosulfat (siehe Silber).

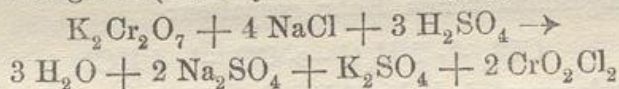
Aus der Lösung in Ammoniak fallen Säuren das Silberchlorid wieder aus. Aus der Lösung in Cyankalium wird durch Säuren Silbercyanid abgeschieden. Die Gegenwart von reduzierenden Kationen, wie z. B.  $\text{Fe}''$  oder  $\text{Ti}'''$  (siehe Perchlorsäure) können die Reaktion durch Reduktion des Silberions stören. Man fällt daher zunächst diese Schwermetallionen durch Kochen mit Sodalösung und filtriert. In dem Filtrat weist man dann die Chlorionen nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch die Fällung mit Silbernitrat nach.

Um in Silberchlorid das Chlorion zu konstatieren, versetzt man ersteres mit verdünnter Schwefelsäure, fügt ein Stück Zink hinzu, gießt nach einiger Zeit die Lösung vom ausgeschiedenen metallischen Silber ab und prüft mit Silbernitrat auf Chlor:

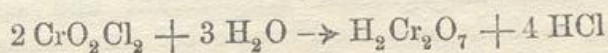


Nachweis von Cl zwischen 4 und  $300 \cdot 10^{-6}$  Mol/Liter als AgCl-Trübung vgl. J. Amer. Chem. Soc. 42, 251 (1920).

4. Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Versetzt man ein trockenes Chlorid mit festem Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure in einer kleinen Retorte und erhitzt, so entweichen braune, bromähnliche Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer braunen Flüssigkeit (Chromylchlorid  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) verdichten:



Das Chromylchlorid, als Säurechlorid des sechswertigen Chroms, wird durch Wasser leicht in Dichrom- und Chlorwasserstoffsäure gespalten:



Durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge erhält man Alkalichlorid und gelbes Alkalichromat. Säuert man nun diese Lösung an und gießt sie in eine mit Äther versetzte Wasserstoffperoxydlösung, so färbt sich die Ätherschicht blau<sup>2)</sup>, was die Anwesenheit der Chromsäure und, weil diese nur bei Anwesenheit eines Chlorids in die Vorlage gelangen kann, auch die des Chlors anzeigt (Unterschied von Brom und Jod).

<sup>1)</sup> Oder man schmilzt mit Soda, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert vom Silber ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat.

<sup>2)</sup> Vgl. Seite 130.



Liegt nur wenig Substanz zur Verfügung vor, so verfährt man am besten wie folgt. Man erhitzt das Gemisch des Kaliumbichromats und des Chlorids mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagenzglas und hält einen mit Natronlauge benetzten Glasstab in dem Rohr, weit oberhalb der Flüssigkeit, um das  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  aufzufangen.

### Verhalten der Chloride beim Erhitzen.

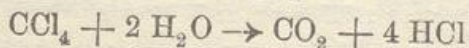
Die Chloride der Alkalien und Erdalkalien schmelzen ohne Zersetzung. Oberhalb des Schmelzpunktes sind die Alkalichloride merklich flüchtig.

Mit steigender Wertigkeit des Metalls vermindert sich der polare Charakter der Chloride und ihre Flüchtigkeit nimmt zu. Wasserfreies Aluminium- und Ferrichlorid sind leicht flüchtig. Die wasserhaltigen Salze dagegen gehen beim Erhitzen über die Oxychloride in Oxyde über, während Chlorwasserstoff entweicht.

Die Chloride des Goldes und der Platinmetalle zerfallen beim Glühen in freies Chlor und Metall.

### Nachweis des Chlors in Nichtelektrolyten.

Das Chlor der nichtionisierten, meist organischen Chlorverbindungen reagiert nicht ohne weiteres mit Silberion zu Silberchlorid. Um in solchen Verbindungen das Chlor oder allgemein das Halogen mit Silberion nachzuweisen, muß dieses erst in ein ionisierendes Halogenid übergeführt werden. In vielen Fällen gelingt dies durch Hydrolyse mit reinem Wasser oder mit wässriger Alkalihydroxylösung. So wird z. B. Kohlenstofftetrachlorid beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr gespalten:



Noch wirksamer sind die folgenden Methoden:

1. **Beilsteinprobe.**<sup>1)</sup> Bringt man eine halogenhaltige organische Substanz an einen ausgeglühten Kupferdraht und erhitzt in der Bunsenflamme, so färbt sich die Flamme bei Anwesenheit von Chlor anhaltend grün, bei Anwesenheit von Brom oder Jod mehr bläulich. Bei sehr flüchtigen Substanzen verwendet man mit Vorteil an Stelle des Kupferdrahtes poröses Kupferpulver, welches man am Rande eines Tonscherbens erhitzt. Die Reaktion ist sehr empfindlich, so daß bereits kleine Mengen Salzsäure, die aus der Atmosphäre stammen, eine positive Reaktion geben können.

2. **Nach Carius,** durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei Anwesenheit von Silbernitrat, wodurch das Halogen, unter völliger Zer-

<sup>1)</sup> B. 5, 620 (1872).



störung der Verbindung, in Halogenwasserstoff verwandelt wird, der sich mit dem Silbernitrat zu Halogensilbersalz umsetzt, das abfiltriert wird und nach Reduktion mit Zink und Schwefelsäure Halogenwasserstoff liefert, auf welchen wie oben geprüft werden kann.

**3. Durch Erhitzen mit Kalk.** In eine kleine 25 cm lange und 1 cm weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase, deren eines Ende zugeschmolzen ist, bringt man zuerst eine kurze Schicht von chlorfreiem, körnigem Kalk, hierauf eine Mischung der zu untersuchenden Substanz mit Kalk und zuletzt eine längere Schicht von körnigem Kalk.

Durch leises Klopfen der Röhre erzeugt man einen Kanal zwischen der oberen Röhrenwandung und der Beschickung, durch welchen die beim Erhitzen entwickelten Gase entweichen können, legt die Röhre horizontal in einen kleinen Gasofen und erhitzt zuerst die vorderste Kalkschicht zur dunklen Rotglut, hierauf die hinterste Schicht und schreitet dann langsam mit dem Erhitzen vor, bis der ganze Inhalt der Röhre dunkelrotglühend geworden ist.

Hiebei wird die organische Substanz völlig zerstört, das Chlor aber verbindet sich mit dem Kalk zu Chlorcalcium.

Nach dem Erkalten der Röhre löst man den Inhalt in ganz verdünnter Salpetersäure, filtriert die Kohle ab und prüft das Filtrat mittels Silbernitrat auf Chlorionen.

**4. Durch Glühen mit Natrium.** In ein enges Reagenzglas (Glührohr) bringt man ein wenig der zu untersuchenden trockenen Substanz, dann ein kleines Stückchen von Petroleum befreites Natrium, bedeckt mit Substanz und glüht in der Gasflamme. Die Umsetzung geht unter Glüherscheinung vor sich. Das noch heiße Gläschen wirft man in ein kleines, mit Wasser beschicktes Becherglas, wobei das Glührohr springt und das entstandene Chlor-natrium sich nebst anderen Natriumverbindungen leicht löst. Man filtriert, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat auf Chlor (Halogene). Bei sehr flüchtigen Chlorverbindungen verfährt man wie bei der Prüfung auf Stickstoff (vgl. Seite 318).

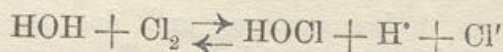
**Bemerkung.** Bei stickstoffhaltigen organischen Substanzen entsteht, bei der soeben beschriebenen Behandlung, Cyanalkali, das auch mit  $\text{AgNO}_3$  eine Fällung gibt. In diesem Falle leitet man durch die abfiltrierte alkalische Flüssigkeit bei Siedetemperatur so lange  $\text{CO}_2$ , bis das entweichende Gas in eine Lösung von Silbernitrat geleitet, keine Trübung von Cyansilber mehr erzeugt und säuert erst dann die Flüssigkeit mit Salpetersäure an. Entsteht nun, durch Zusatz von Silbernitrat, eine Fällung, so ist sicher Halogen vorhanden.



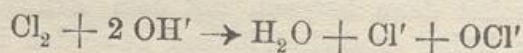
**Chlor Cl. At.-Gew. = 35.46.**

Ordnungszahl 17; Dichte (flüssig) 1.66; Atomvolumen 21.4; Schmelzpunkt  $-102^{\circ}$ ; Siedepunkt  $-33.6^{\circ}$ ; Potential  $\text{Cl}_2/\text{n HCl} + 1.366$ .

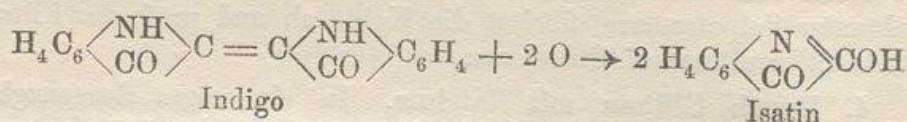
Das freie Chlor ist ein grüngelbes Gas von erstickendem Geruch. Von Wasser wird es absorbiert, und zwar nimmt 1 Volum Wasser bei  $10^{\circ}\text{C}$  ca. 2.7 Volumen Chlorgas auf, unter Bildung des Chlorwassers, einer grüngelben Flüssigkeit, die den elektrischen Strom schlecht, aber doch besser als Wasser leitet, beweisend, daß freie Ionen zugegen sind. Das Chlor setzt sich mit Wasser in kleiner Menge zu Chlorwasserstoffsäure und unterchloriger Säure HOCl um:



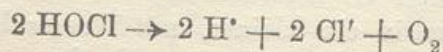
Neutralisiert man hierbei die entstehenden Wasserstoffionen, so verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts quantitativ:



Sowohl das freie Chlor als auch unterchlorige Säure und ihre Salze sind starke Oxydationsmittel, die Indigolösung leicht zum gelben Isatin oxydieren:



Chlorwasser, resp. unterchlorige Säure HOCl ist nicht beständig. Langsam im Dunkeln, rascher beim Erhitzen zerfällt sie unter Abgabe von Sauerstoff in Salzsäure:

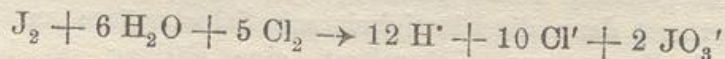


Während wir für saure Lösung eine Reihe von Sauerstoff abgebenden Anionen als kräftige Oxydationsmittel besitzen, ist Hypochlorit eines der wenigen für alkalische Lösung.

Versetzt man eine Lösung von Jodkalium mit Chlorwasser, so wird Jod ausgeschieden und die Lösung färbt sich gelb bis braun:



Schüttelt man die gelbe Lösung mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so nehmen diese das Jod auf und färben sich rotviolett. Durch Zusatz von mehr Chlorwasser wird die Lösung wieder farblos, weil das Jod zu farbloser Jodsäure oxydiert wird:



Das freie Jod kann man, anstatt es durch Schwefelkohlenstoff



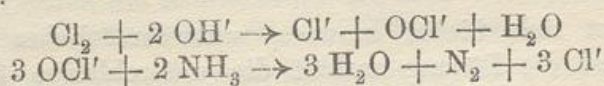
etc. nachzuweisen, leicht durch die auf Zusatz von Stärkekleister auftretende Blaufärbung erkennen.

Silbernitrat erzeugt in Chlorwasser eine weiße Fällung von Silberchlorid, die aber nicht alles vorhandene Chlor erfaßt.  $\frac{1}{6}$  des ursprünglich vorhandenen Chlors geht nämlich in Chloration über (siehe unterchlorige Säure) und entgeht dadurch der Fällung mit Silberion, da Silberchlorat leicht löslich ist:

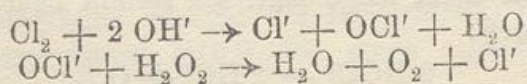


Um alles Chlor als Silberchlorid zu fällen, muß dasselbe erst nach einer der folgenden Methoden zu Chlorion reduziert werden:

1. Ammoniak hydrolysiert als Base das Chlor zunächst zu Chlorid und Hypochlorit, welches letzteres dann von Ammoniak reduziert wird:



2. Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Alkalien wirkt ganz analog wie Ammoniak:



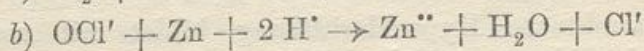
Man gießt das Chlorwasser zu einem Überschuß der alkalischen Wasserstoffperoxydlösung, kocht, um das überschüssige Wasserstoffperoxyd zu zerstören, säuert mit Salpetersäure an und fällt das Chlor mit Silbernitratlösung.

3. Schweflige Säure. Man versetzt das Chlorwasser mit einem Überschuß von schwefliger Säure oder eines Alkalisulfits, wobei sofort Reduktion erfolgt:

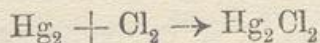


Hierauf setzt man Salpetersäure hinzu und kocht, um den Überschuß der schwefligen Säure zu oxydieren, und fällt dann mit Silberlösung.

4. Unedle Metalle reduzieren rasch zu Chlorion



5. Metallisches Quecksilber wird von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen unter Bildung von Mercurchlorid:



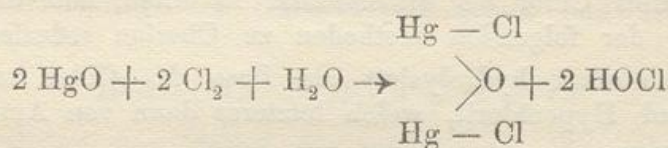
Schüttelt man daher Chlorwasser mit metallischem Quecksilber, bis der Geruch des Chlors verschwunden ist, so erhält man eine



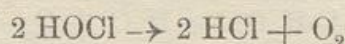
chlorfreie neutrale Lösung. War gleichzeitig Salzsäure zugegen, so reagiert die Lösung sauer und gibt mit Silbernitrat Chlorsilber, weil Chlorwasserstoff das Quecksilber nicht angreift. Man benützt diese Reaktion, um Chlorwasserstoff neben Chlor nachzuweisen.

### Die unterchlorige Säure HOCl.

Bildung. Eine Lösung der freien unterchlorigen Säure erhält man durch Schütteln von Chlorwasser mit gelbem Quecksilberoxyd bis zum Verschwinden des Chlorgeruches:

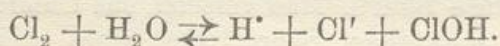


Es bildet sich hierbei braunes, wasserunlösliches Quecksilberoxychlorid und die Lösung enthält die unterchlorige Säure. Gießt man die Lösung von dem basischen Quecksilbersalz ab und destilliert, so erhält man eine reine Lösung von unterchloriger Säure, die sich jedoch am Lichte nicht lange hält; sie zerfällt bald in Chlorwasserstoff und Sauerstoff:



Die unterchlorige Säure wirkt stark bleichend; Lackmus und Indigo werden rasch entfärbt.

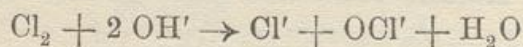
Andererseits stellt sich die unterchlorige Säure mit der Salzsäure ins Gleichgewicht nach



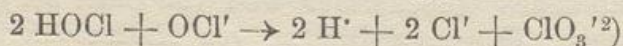
Die wichtige Konstante dieser Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(\text{H}^+)(\text{Cl}')(\text{ClOH})}{(\text{Cl}_2)} = 3.9 \cdot 10^{-4}$$

Die Alkalisalze der unterchlorigen Säure (die Hypochlorite) erhält man durch Einleiten von Chlor in verdünnte, kalte Alkalilauge:



Eine verdünnte Hypochloritlösung bildet mit meßbarer Geschwindigkeit Chlorat nach der Gleichung<sup>1)</sup>:



<sup>1)</sup> Foerster u. Jorre, J. pr. Ch. (2) 59, 244 (1899).

<sup>2)</sup> Bei Gegenwart von 40 bis mehr Prozent KOH zerfällt das KOCl in der Hitze in KCl unter Sauerstoffentwicklung, während die Chloratbildung ganz ausbleibt. (F. Winteler, Zeitschr. f. angew. Ch. 33, 778 (1902).)



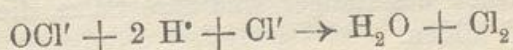
Dieser Vorgang erreicht in ganz schwach alkalischer Lösung die größte Geschwindigkeit; in deutlich alkalischer Lösung fehlt es an dem nötigen HOCl (daher sind alkalische Hypochloritlösungen recht beständig), in saurer Lösung dagegen fehlt es an Hypochlorition, ClO', zu einer lebhaften Chloratbildung. Wesentlich rascher erfolgt die ganz analoge Umsetzung beim Hypobromit und fast momentan beim Hypojodit. Das wichtigste Hypochlorit des Handels ist der Chlorkalk,

$\text{CaOCl}$ , der durch Überleiten von Chlor über Ätzkalk erhalten wird und stets kleine Mengen des letzteren in freiem Zustand enthält.

### Reaktionen auf nassem Wege.

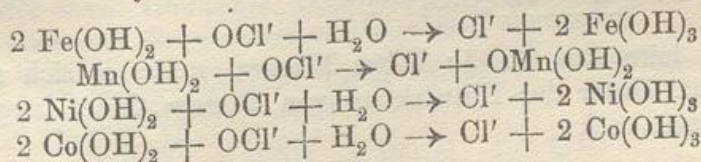
Alle Hypochlorite sind löslich in Wasser und werden durch Säuren, sogar durch die Kohlensäure, zersetzt. Die unterchlorige Säure ist etwa zehnmal schwächer als die Kohlensäure.

1. Chlorwasserstoff wird durch sie oxydiert, unter Entwicklung von Chlor:

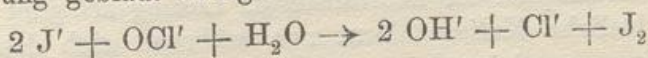


2. Schwefelsäure zersetzt die Hypochlorite unter Freisetzung von unterchloriger Säure, HOCl, die einen eigentümlich süßlichen Geruch besitzt.

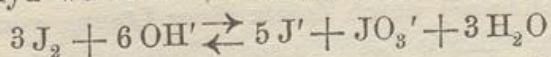
Nicht nur in saurer, sondern auch in alkalischer Lösung wirken die Hypochlorite bei gewöhnlicher Temperatur oxydierend (Unterschied von Chlorit und Chlorat). Viele Metallhydroxyde lassen sich durch Hypochlorit zu höheren Hydroxydstufen oxydieren.



3. Jodkaliumstärke wird durch Hypochlorite in schwach alkalischer Lösung gebläut infolge der Abscheidung von Jod:



Diese Reaktion ist nicht quantitativ, weil das Jod auf das gebildete Hydroxyd weiter einwirkt, unter Bildung von Jodat:



Die Bildung tritt dann erst bleibend auf, wenn Jodion im Überschuß zugegen ist. — Prüfung durch Tüpfeln auf Jodstärkepapier.

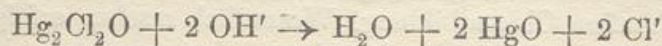
4. Metallisches Quecksilber bildet mit freiem Chlor weißes, unlösliches Merkurochlorid  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .



Mit unterchloriger Säure entsteht braunes basisches Salz:



das von Lauge zersetzt wird nach:



5. Silbernitrat erzeugt in Hypochloritlösungen eine unvollständige weiße Fällung von Chlorsilber. Ein Drittel des Chlors bleibt in Lösung als Chlorat:



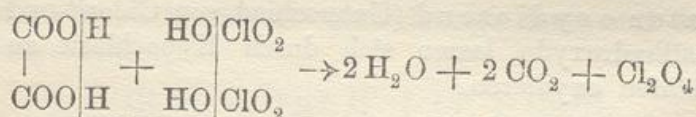
Chlor unterscheidet sich von der unterchlorigen Säure durch die Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff, von Chlorion durch die oxydierende Wirkung.

### Chlorige Säure $\text{HClO}_2$ .

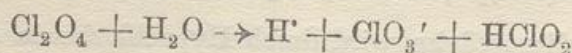
Die freie chlorige Säure ist auch in wässriger Lösung sehr unbeständig, wesentlich beständiger sind ihre Salze, die Chlorite, die das Anion  $\text{ClO}_2'$  bilden.

Darstellung des Kaliumchlorits.<sup>1)</sup>

Man erwärmt ein Gemenge von  $\text{KClO}_3$  und Oxalsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade bei höchstens  $70^\circ$ , wobei ein Gemenge von Kohlendioxyd und gelbem Chlortetroxyd in regelmäßigem Strome entweicht:

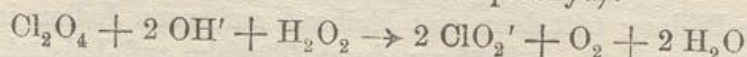


Man leitet das Gas in kaltes Wasser, worin es sich mit gelber Farbe löst. Unter der Einwirkung von Wasser findet langsame Hydrolyse statt nach:



Beim Eindampfen der neutralisierten Lösung scheidet sich zuerst das wenig lösliche Kaliumchlorat aus, während sich das Chlorit in der Mutterlauge anreichert.

Momentan läßt sich dagegen Chlortetroxyd in Chlorit überführen nach A. Reyhler<sup>2)</sup> durch Zusatz einer Lösung von Natriumsuperoxyd in Wasser (alkalisches Wasserstoffsperoxyd):



<sup>1)</sup> B. Carlson u. J. Gelhaar-Mänsbo, Ch. Ztg. 1908, S. 605.

<sup>2)</sup> Bl. 25, 659 (1901).



Der Endpunkt der Reaktion läßt sich sehr genau an der Entfärbung der gelben Lösung erkennen.

1. Silbernitrat erzeugt schwer lösliches gelbes Silberchlorid.
2. Bleiacetat erzeugt zunächst eine weiße flockige Fällung, die beim Schütteln rasch kristallinisch wird.
3. Kaliumjodid wird von alkalischer bis neutraler Lösung noch nicht oxydiert (Unterschied von Hypochloriten). Von  $p_H = 7$  an findet dann rasch Ausscheidung von Jod statt (Unterschied von Chloraten). Die Gegenwart von Chloritron ist daher neben Hypochloritron schwer festzustellen.

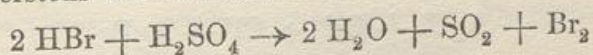
### Bromwasserstoffsäure HBr.

Vorkommen. Das Brom findet sich in der Natur als steter Begleiter des Chlors, daher auch im Meereswasser und in vielen Mineralwässern.

Bildung. Der Bromwasserstoff entsteht durch Behandeln eines Bromids mit konzentrierter Schwefelsäure:



Der Bromwasserstoff wird so nicht ganz rein erhalten, sondern stets mit etwas Brom verunreinigt. Je konzentrierter die Schwefelsäure gewählt wird, desto mehr Brom entsteht durch die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf die Schwefelsäure nach:



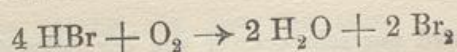
Wendet man verdünnte Schwefelsäure ( $3 \text{H}_2\text{SO}_4 : 1 \text{H}_2\text{O}$ ) an, so erhält man den Bromwasserstoff fast frei von Brom.

Ganz rein erhält man ihn durch Zersetzen vieler Säurebromide, z. B. des Phosphortribromids mit Wasser:



Eigenschaften. Der Bromwasserstoff ist, wie der Chlorwasserstoff, ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft nebelbildendes Gas, das mit Ammoniak weiße Nebel von Bromammonium erzeugt. Es löst sich sehr leicht in Wasser. Die konzentrierte wässrige Lösung hat die Dichte 1.78 und enthält 82% Bromwasserstoff.

Während Chlorwasserstoff in wässriger Lösung sich unbegrenzt lange unverändert hält, wird eine Lösung von Bromwasserstoff schon nach kurzer Zeit braun, infolge von ausgeschiedenem Brom. Der Bromwasserstoff wird schon durch Luftsauerstoff langsam oxydiert:





Viel rascher oxydieren Peroxyde, Nitrate, Chromate etc. Permanganat oxydiert in der Kälte schon eine verdünnte schwachsaure Bromidlösung.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Bromide sind denen der Chloride ganz analog.

### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) entwickelt aus Bromiden in der Kälte keinen Bromwasserstoff, wohl aber aus den Bromiden der Alkalien in der Hitze.

2. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt aus allen Bromiden in der Hitze Bromwasserstoff und Brom.<sup>1)</sup> Die Lösung färbt sich braun und beim Erhitzen derselben entweicht das Brom in Form gelbbrauner Dämpfe (Unterschied von Chlorwasserstoff), welche, da sie Bromwasserstoff enthalten, an feuchter Luft rauchen und stechend riechen.

3. Silbernitrat erzeugt eine gelbliche, käsige, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak, Cyankalium und Thiosulfat lösliche Fällung von Bromsilber. Auch in Alkalisulfit ist das Bromsilber merklich löslich. Säuren fällen aus der Lösung in Ammoniak das Bromsilber wieder aus.

Digert man Silberchlorid mit einer Bromidlösung, so bildet sich das schwerer lösliche Silberbromid:



Behandelt man aber Bromsilber mit Chlor in der Wärme, so wird es leicht in Chlorsilber verwandelt:



4. Chlorwasser scheidet aus allen löslichen Bromiden Brom aus, das in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit brauner Farbe löslich ist; durch überschüssiges Chlorwasser wird das Brom in weingelbes Chlorbrom ( $\text{BrCl}$ ) verwandelt (Unterschied von Jod).

5. Chromsäure. Sättigt man eine verdünnte Bromidlösung mit Chromtrioxyd  $\text{CrO}_3$  und leitet bei Zimmertemperatur Luft durch die Lösung, so wird das freigesetzte Brom vom Luftstrom quantitativ ausgerieben. Nachweis mit der Reaktion von Guareschi siehe weiter unten (Unterschied von Chloriden).

6. Permanganat. Verdünnte, schwach saure Permanganatlösung wird von Bromidion schon in der Kälte rasch entfärbt (Unterschied von Chlorion).

<sup>1)</sup> Bromsilber wird nur sehr schwer von der Schwefelsäure angegriffen.



7. Salpetrige Säure (Alkalinitrit  $+ \text{H}_2\text{SO}_4$ ) scheidet aus verdünnten Bromidlösungen in der Kälte kein Brom aus (Unterschied von Jodiden).

#### Nachweis von Bromiden neben Chloriden und Jodiden nach Guareschi.<sup>1)</sup>

Nach Guareschi läßt sich freies Brom dadurch sehr scharf nachweisen, daß man dessen Dämpfe auf Schiffssches Aldehydreagens (durch schweflige Säure oder Natriumbisulfit und Salzsäure entfärbtes Fuchsin) einwirken läßt, wobei eine blauviolette Färbung entsteht. Chlor und Joddämpfe geben diese Reaktion nicht.

Will man ein Chlorid oder Jodid auf einen etwaigen Bromgehalt prüfen, so löst man ca. 0.2 g der zu prüfenden Substanz in möglichst wenig Wasser in einem Reagenzglas, fügt 4—5 ccm einer 15—25%igen Chromsäurelösung hinzu und hängt in den Hals des Reagenzglases einen mit Schiffsschem Reagens getränkten Filtrierpapierstreifen, so wird dieses, falls Brom zugegen ist, nach 4 bis 10 Minuten, blauviolett gefärbt.

Bemerkung. Bei der soeben geschilderten Probe ist es unerlässlich, daß sie in der Kälte ausgeführt wird, und ferner, daß der Papierstreifen feucht bleibt, weil sonst, ohne Anwesenheit von Brom, eine Rötung entsteht.

Bereitung des Schiffsschen Reagens. 1 g Fuchsin ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) löst man in 1 Liter Wasser und fügt so viel schweflige Säure (Wasser mit  $\text{SO}_2$  gesättigt) oder käufliches Natriumbisulfit und Salzsäure hinzu bis zur Entfärbung.

#### Nachweis von Bromaten neben Bromiden nach Guareschi.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung eines Alkalibromats einige Tropfen des Schiffsschen Reagens, so wird die Lösung sofort blauviolett gefärbt (Unterschied von Jodaten und Chloraten). Da Bromide diese Reaktion nicht geben, so lassen sie sich nach dieser Methode auf einen Gehalt an Bromat prüfen.

#### Nachweis des Broms in Nichteлектроlyten.

Man verfährt genau wie bei Chlor angegeben (vgl. S. 294).

#### Brom Br. At.-Gew. = 79.92.

Ordnungszahl 35; Dichte (flüssig) 3.19; Atomvolumen 25.1; Schmelzpunkt  $-7.3^\circ$ ; Siedepunkt  $63^\circ$ ; Potential  $\text{Br}_2/\text{n KBr} = 1.121$ .

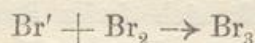
<sup>1)</sup> Zeitschr. analyt. Ch. 52, 451, 538, 607 (1913).



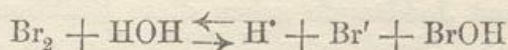
Das freie Brom löst sich in Wasser mit brauner Farbe (kaltes Bromwasser enthält 2—3% Brom gelöst); wesentlich mehr in konz. Salzsäure (die gesättigte Lösung enthält ca. 13% Brom).

Der Nachweis des Bromwasserstoffes neben Brom geschieht genau so, wie der des Chlorwasserstoffes neben Chlor (s. S. 298).

Mit Bromion reagiert freies Brom unter Bildung von Tribromion:



Der Brommolekül wird durch Wasser analog dem Chlor hydrolytisch gespalten nach:



Diese Lösung wirkt stark oxydierend und daher bleichend.

Die wichtige Konstante dieser Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(\text{H}') (\text{Br}') (\text{BrOH})}{(\text{Br}_2)} = 5 \cdot 2 \cdot 10^{-9}$$

Um das Brom als Silberbromid zu fällen, muß jenes erst zu Bromion reduziert werden, genau in der gleichen Weise wie dies schon bei Chlor beschrieben wurde. (Vgl. S. 297).

### Jodwasserstoffsäure HJ.

Vorkommen. Das Jod kommt in der Natur als Jodid und Jodat<sup>1)</sup> vor, am häufigsten als Jodid, und zwar findet es sich immer in geringer Menge neben Chlor und Brom, z. B. im Meerwasser, in Mineralwässern, wovon die folgenden die jodreichsten sind:

1 Kilogramm Wasser enthält Gramm Jod:

Baden, Kt. Aargau,	Salzschlirf (Tempel)
Schweiz . . . . . 0,000 14	in Hessen-Cassel . . 0,005 00
Sodenthal I in Bayern 0,000 25	Salzbrunn (Römer) in
Kreuznach (Elisabeth)	Schlesien . . . . . 0,014 30
i. d. Rheinprovinz . 0,000 37	Heilbrunn (Adelhaid)
Tarasp-Schuls (Lucius) . . . . . 0,000 86	in Bayern . . . . . 0,025 50
	Csiz (Hygiea) in Ungarn 0,042 80

Ferner findet sich das Jod in geringer Menge im Steinsalz und in vielen Salzmineralien, auch in manchen Steinkohlen und Kalksteinen.<sup>2)</sup> Im tierischen Organismus findet sich auch das Jod

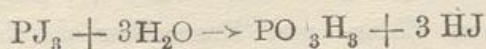
<sup>1)</sup> Im Chilisalpeter in Mengen bis zu 0.5%.

<sup>2)</sup> Z. angew. Ch. (1910), S. 342.



in der Schilddrüse (Thyreoidea). Nach den Untersuchungen von V. Fellenberg ist das Jod in Spuren außerordentlich verbreitet. Es findet sich fast überall im Ackerboden und in den Pflanzen.

**Bildung.** Der Jodwasserstoff läßt sich erhalten durch Zersetzung von Säurejodiden mit Wasser:

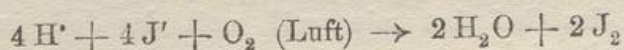


oder besser aus den Elementen am Platinkontakt.

Sucht man den Jodwasserstoff durch Zersetzung von Jodiden mit Schwefelsäure, selbst verdünnter, zu gewinnen, so erhält man noch viel weniger als beim Bromwasserstoff ein reines Produkt, sondern es entstehen neben freiem Jod Reduktionsprodukte der Schwefelsäure.

Erhitzt man z. B. viel Jodkalium mit wenig konzentrierter Schwefelsäure im Reagenzglas, so scheidet sich graues, festes Jod aus, das sich in der Wärme mit violetter Farbe verflüchtigt. Außerdem entweichen HJ, H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub>.

**Eigenschaften.** Der Jodwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft stark nebelbildendes Gas, das sich sehr leicht in Wasser löst, unter Bildung einer stark rauchenden Flüssigkeit von der Dichte 1.99—2.0. Wegen der geringen Verwandtschaft des Jods zum Wasserstoff hält sich die wässrige Lösung des Jodwasserstoffes noch viel schlechter als die des Bromwasserstoffes; sie färbt sich infolge von Jodausscheidung in kürzester Zeit braun:



Jodwasserstoff ist auch in sehr verdünnten Lösungen ein kräftiges Reduktionsmittel (vgl. die Reaktionen).

Die Löslichkeitsverhältnisse der Jodide sind denen der Chloride und Bromide analog. Das Mercurijodid (HgJ<sub>2</sub>) und das Palladiumjodür (PdJ<sub>2</sub>) sind in Wasser unlöslich, während die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen löslich sind.

### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure (1:10) entwickelt aus Jodiden in der Kälte keinen Jodwasserstoff, dagegen werden die Jodide der Alkalien in der Wärme merklich angegriffen.

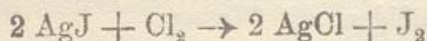
2. Konzentrierte Schwefelsäure reagiert schon in der Kälte, wie weiter oben angegeben.

3. Silbernitrat erzeugt eine gelbe, käsige Fällung von Silberjodid, unlöslich in Salpetersäure, nur sehr wenig

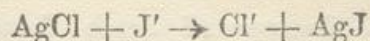


löslich in Ammoniak<sup>1)</sup>, leicht in Cyankalium und Natriumthiosulfat.

Durch Chlör wird das Jodsilber leicht in Chlorsilber verwandelt:

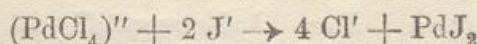


Dagegen gehen Chlor- und Bromsilber durch Digestion mit einer Lösung von Alkalijodid in Silberjodid über:



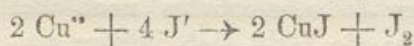
4. Bleisalze fallen gelbes Bleijodid, löslich in viel heißem Wasser zu einer farblosen Lösung, die beim Erkalten goldgelbe Blättchen von  $\text{PbJ}_2$  abscheidet.

5. Palladiumchlorür (man verwendet am besten das Natriumpalladiumchlorür  $([\text{PdCl}_4]\text{Na}_2)$ ) fällt aus verdünnten Lösungen eines Jodids schwarzes Palladiumjodür (Unterschied von Brom und Chlor):

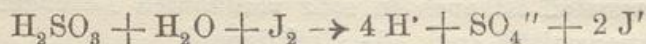


sehr leicht löslich im Überschuß von Jodkalium.

6. Cuprisalze werden durch Jodide reduziert, unter Abscheidung eines braunen Gemisches von Cuprojodid und Jod:



Setzt man der Lösung schweflige Säure zu, so erfolgt die Abscheidung des  $\text{CuJ}$  fast rein weiß, weil das Jod in Jodwasserstoff verwandelt wird:



7. Salpetrige Säure. Versetzt man eine verdünnte Jodidlösung mit salpetriger Säure, so scheidet sich Jod aus, wodurch sich die Lösung gelb bis braun färbt (Unterschied von Bromiden).



Diese äußerst empfindliche Reaktion führt man am besten wie folgt aus:

Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen Nitrose,<sup>2)</sup> fügt Schwefelkohlenstoff oder Chloroform hinzu und schüttelt, wobei diese der wässrigen Lösung das Jod

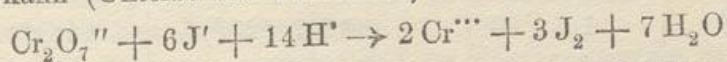
<sup>1)</sup> Beim Behandeln des Silberjodids mit Ammoniak färbt es sich viel heller.

<sup>2)</sup> Siehe S. 334.



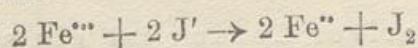
entziehen und sich rotviolett färben. Auch durch Blaufärbung von Stärkekleister läßt sich das ausgeschiedene Jod nachweisen (s. S. 309).

8. Kaliumdichromat scheidet bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure aus Jodidlösungen in der Kälte Jod aus, das durch Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erkannt werden kann (Unterschied von Brom):

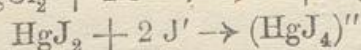


Durch Erhitzen eines Gemenges von festem Jodid und festem Kaliumdichromat mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man nach obiger Gleichung Jod, das mit den Wasserdämpfen fortgeht und in einer Vorlage kondensiert werden kann. Im Destillat findet sich aber kein Chrom (Unterschied von Chlor).

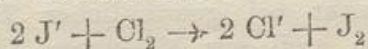
9. Ferrisalze scheiden aus Jodiden Jod aus und werden dabei zu Ferrosalzen reduziert:



10. Merkurichlorid erzeugt scharlachrotes Merkurijodid, löslich im Überschuß von Jodkalium:

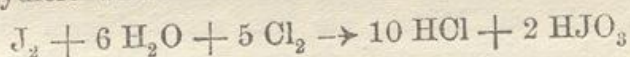


11. Chlorwasser scheidet aus Jodiden Jod aus:



das Schwefelkohlenstoff rotviolett und Stärkekleister blau färbt.

Durch einen Überschuß von Chlorwasser verschwindet die rotviolette Farbe des Schwefelkohlenstoffes, weil das Jod zu farbloser Jodsäure oxydiert wird:



Nachweis von Jod in Nichteletkrolyten.

Man verfährt genau wie bei Chlor angegeben (vgl. S. 294).

Jod J. At.-Gew. = 126.93.

Ordnungszahl 53; Dichte 4.94; Atomvolumen 25.7; Schmelzpunkt 113.4° (unter Druck); Siedepunkt 184°; Potential  $\text{J}_2/\text{nKJ} = 0.566$ .

Das freie Jod bildet graue, graphitähnliche Kristallschuppen, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verflüchtigen. Der Joddampf ist violett gefärbt.

Das Jod ist nur sehr wenig in Wasser löslich (100 Teile Wasser lösen 0.02 Teile Jod), reichlicher in Alkohol und Äther mit brauner

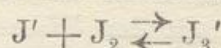


Farbe, noch leichter mit rotvioletter Farbe in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, so daß man einer wässrigen Jodlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit diesen Lösungsmitteln fast alles Jod entziehen kann.

In 100 gr Lösung sind enthalten

in	Chloroform	C S <sub>2</sub>	Benzol
gr Jod	1·8 (10°)	12·7 (20°)	14·09 (25°)

Noch reichlicher löst sich das Jod in Jodwasserstoff oder in Alkalijodiden mit brauner Farbe nach:



Die Dissoziationskonstante beträgt

$$K = \frac{(J') \cdot (J_2)}{(J_3')} = 10^{-3}$$

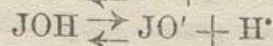
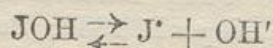
Jod in wässriger Lösung ist ein schwaches Oxydationsmittel.

Leitet man durch eine wässrige Jodlösung Schwefelwasserstoff, so wird sie farblos und trübt sich infolge der Ausscheidung von Schwefel:

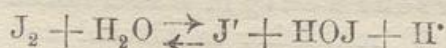


Festes Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Schwefelwasserstoff ein, weil zur Erzeugung des endothermen Jodwasserstoffes Wärmezufuhr erforderlich ist. In der wässrigen Lösung wird die zur Reaktion nötige Wärme durch das Lösen des gebildeten Jodwasserstoffes erzeugt. Dadurch, daß festes Jod Schwefelwasserstoff nicht angreift und zersetzend auf Arsenwasserstoff wirkt (s. S. 236), haben wir ein Mittel, um aus arsenhaltigem Schwefeleisen arsenfreien Schwefelwasserstoff darzustellen. Man leitet das Gasgemisch über festes Jod, wobei der Arsenwasserstoff zurückgehalten wird.

Bei der Reduktion des Jods kommt man zum einwertigen negativen Jodion. Durch Oxydation erhält man Verbindungen des ein-, drei-, fünf- und siebenwertigen Jods. Die einwertige positive Stufe zeigt amphoteren Charakter entsprechend der Dissoziation der unterjodigen Säure nach den Gleichungen:



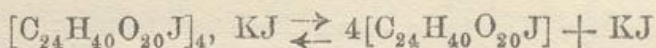
Andererseits stellt sich die unterjodige Säure mit Jodwasserstoffsäure ins Gleichgewicht nach:











die Lösung müßte entfärbt werden, vorausgesetzt, daß das  $C_{24}H_{40}O_{20}J$  farblos ist; durch Erhöhung der Konzentration des Jodids müßte die Dissoziation zurückgedrängt werden und die Blaufärbung wieder zum Vorschein kommen, was in der Tat zutrifft. Läßt man zu einer verdünnten wässerigen Stärkelösung tropfenweise eine wässerige Jodlösung (erhalten durch Schütteln von Jod mit Wasser) fließen, so beobachtet man an der Einfallsstelle eine schwache Bläuung, die beim Umrühren sofort verschwindet. Fügt man zu der farblosen Lösung Jodkalium (oder irgend ein Jodid), so tritt die Blaufärbung sofort und bleibend auf.<sup>1)</sup>

Die vorübergehende Bläuung auf Zusatz des ersten Tropfens der Jodlösung hat wahrscheinlich darin ihren Grund, daß das Jod auch substituierend auf die Stärke einwirkt unter Bildung von Jodwasserstoff, wodurch die Bedingungen zur Jodstärkebildung gegeben sind.

Daß eine jodidhaltige Stärkelösung empfindlicher ist als eine rein wässerige, ist schon längst bekannt.

#### Nachweis von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure nebeneinander.

Die zu prüfende Lösung enthalte die Alkalisalze obiger Säuren. Man verwendet eine Hälfte derselben zur Prüfung auf Brom und Jod, die andere zur Prüfung auf Chlor.

##### a) Prüfung auf Brom und Jod.

1. Man säuert die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, versetzt mit ca. 1 ccm farblosem Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, fügt einige Tropfen Chlorwasser hinzu und schüttelt. Bei Anwesenheit von Jod, auch wenn Brom zugegen ist, färbt sich der Schwefelkohlenstoff rotviolett.

Um das Brom nachzuweisen, fährt man mit dem Chlorwasserzusatz fort, wobei die rotviolette Farbe des Schwefelkohlenstoffes verschwindet, sobald das Jod völlig zu Jodsäure oxydiert ist; der Schwefelkohlenstoff nimmt die braune Farbe des Broms an und wird auf weiteren Chlorzusatz weingelb.

2. Anstatt durch Chlorwasser kann man das Jod oft vorteilhaft (besonders wenn nur sehr geringe Mengen vorliegen, wie in Mineralwässern) durch salpetrige Säure abscheiden. Man verfährt wie folgt: Die auf Jod und Brom zu prüfende Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, fügt Schwefelkohlenstoff und

<sup>1)</sup> Durch Erhitzen der Lösung verschwindet die blaue Farbe, kehrt aber beim Erkalten zurück.



einige Tropfen Nitrose<sup>1)</sup> hinzu und schüttelt. Färbt sich der Schwefelkohlenstoff rotviolett, so ist Jod zugegen. Nun gießt man die wässrige Lösung von dem Schwefelkohlenstoff ab, und dann, um darin suspendierte violett gefärbte Schwefelkohlenstofftröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser benetztes Filter, das den Schwefelkohlenstoff zurückhält, fügt Chlorwasser hinzu und schüttelt wieder mit Schwefelkohlenstoff aus: braune Färbung des letzteren zeigt Brom an.

#### b) Prüfung auf Chlor.

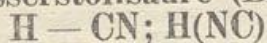
Die einfachste und auch sicherste Trennung des Chlors von Brom und Jod geschieht durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat. Versetzt man die Lösung, die alle drei Halogene in Form der Haloidsalze enthält, tropfenweise mit verdünnter Silbernitratlösung, so fällt zuerst das Jod als gelbes Jodsilber, dann das Brom ebenfalls als gelbes Silbersalz und schließlich das Chlor als rein weißes Chlorsilber aus. Man verfährt wie folgt: Einige Tropfen der zu prüfenden Lösung verdünnt man mit Wasser auf ca. 5 ccm, säuert mit Salpetersäure an, fügt einen Tropfen einer verdünnten Silbernitratlösung (1 : 100) hinzu, kocht und schüttelt, wobei sich der entstandene Niederschlag zusammenballt. Bei Anwesenheit von Brom oder Jod ist die Fällung gelb. Man filtriert und versetzt das Filtrat wieder mit einem Tropfen Silbernitratlösung etc., bis man schließlich einen rein weißen<sup>2)</sup> Niederschlag von Chlorsilber oder bei Abwesenheit von Chlor keine Fällung erhält.

#### Nachweis der Halogene neben Cyan.

Man leitet durch die schwache alkalische Lösung der Alkalisalze bei Siedetemperatur unter gut ziehender Kapelle so lange Kohlendioxyd ein, bis das entweichende Gas, in mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung geleitet, keine Fällung von Cyansilber mehr gibt und prüft dann die Lösung nach Seite 310 auf Halogene.

Bemerkung. Das durch Lösen von Marmor in Salzsäure entwickelte Kohlendioxyd läßt man, um etwa mitgerissene Salzsäure zu entfernen, vor dem Eintreten in die zu prüfende Lösung durch eine mit Natriumbikarbonatlösung beschickte Waschflasche streichen.

#### Cyanwasserstoffsäure (Blausäure).



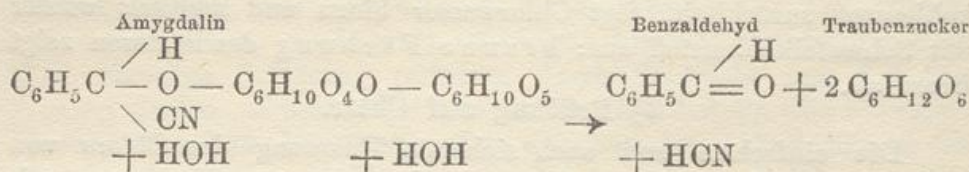
Vorkommen. In gebundener Form kommt die Cyanwasserstoffsäure im Pflanzenreich in blausäurehaltigen (cyanogenen) Glycosiden

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 334.

<sup>2)</sup> Ob der Niederschlag rein weiß oder noch hellgelb ist, erkennt man am besten, indem man ihn abfiltriert; auf dem weißen Filter wird selbst die geringste Gelbfärbung sofort erkannt.



vor, so im Amygdalin, das sich im Kirschlorbeer (*Prunus Laurocerasus*) und in den Fruchtkernen der Steinfrüchte findet. Das Amygdalin wird in saurer Lösung leicht hydrolysiert in Traubenzucker, Benzaldehyd und Blausäure, schon in neutraler Lösung unter dem Einfluß eines Enzyms Emulsin:



Beim Einweichen von amygdalinhaltigen Pflanzenteilen in Wasser erhält man eine blausäurehaltige Flüssigkeit (Bittermandelwasser, Kirschlorbeerwasser).

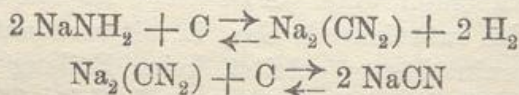
Die Blausäure kommt aber auch in freiem Zustand in der Natur vor. Ein in Java wachsender Baum (*Pangium edule*) enthält reichliche Mengen, besonders in den Samen.

**Bildung.** Da die Cyangruppe eine endotherme Kombination ist, lassen sich Cyanverbindungen in der anorganischen Chemie nur unter Zuhilfenahme hoher Temperaturen herstellen.

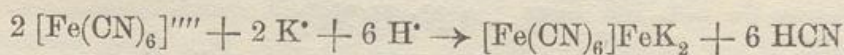
Leitet man Ammoniak über glühende Kohle, so entsteht Ammoncyanid; daher findet sich dieses Salz, sowie andere Cyanverbindungen, in dem bei der trockenen Destillation der Steinkohle erhaltenen Gaswasser.

Die Blausäure entsteht aus den Elementen im elektrischen Lichtbogen.

Wichtig ist die Cyanidsynthese aus Natriumamid und Kohle; bei 600° entsteht Natriumcyanamid; bei 800° entsteht Natriumcyanid



Durch Zersetzen vieler Cyanverbindungen mit verdünnten Säuren entsteht Blausäure. Übergießt man gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert, so erhält man wasserhaltige Blausäure, die durch Stehenlassen über festem Chlorcalcium leicht wasserfrei als farblose, nach bitteren Mandeln riechende, ungemein giftige Flüssigkeit, welche bei 26.5° C siedet, erhalten wird:



Am besten stellt man die wasserfreie Blausäure nach J. Wade und L. Panting<sup>1)</sup> dar, indem man eine Mischung gleicher Volumen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser auf 98%iges Cyankalium

<sup>1)</sup> Proc. chem. Soc. 1897/98, Nr. 190, S. 49. Ferner Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 826.

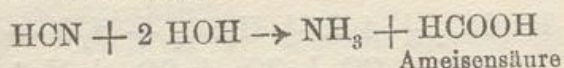


in Stücken tropfen läßt. Es entweicht Cyanwasserstoff mit Spuren von Wasser verunreinigt, welch letzteres durch Stehenlassen über Chlorcalcium entfernt wird.

**Eigenschaften.** Die Cyanwasserstoffsäure ist eine sehr schwache Säure; die Dissoziationskonstante beträgt  $7 \cdot 2 \cdot 10^{-10}$ . Wegen der schwachen Dissoziation der Blausäure reagiert die wässrige Lösung der Alkalicyanide stark alkalisch und riecht gleichzeitig nach Blausäure, besonders stark beim Ammoncyanid. Sowohl der flüssige als auch der dampfförmige Cyanwasserstoff brennt mit rötlicher Flamme. Mit Wasser, Alkohol und Äther mischt er sich in allen Verhältnissen.

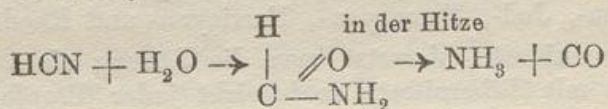
Die Blausäure sowie deren Salze sind äußerst giftig!

Die wässrige Lösung der Blausäure ist wenig haltbar; es entsteht darin ein brauner Absatz unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure und Ammoniak:



Durch Zusatz von wenig Mineralsäure hält sich die Blausäure viel länger, aber auch dann findet mit der Zeit obige Spaltung in Ammoniak und Ameisensäure statt.

Durch kalte konzentrierte Salzsäure wird die Blausäure in Formamid verwandelt. In der Hitze aber spaltet sich diese Verbindung fast glatt in Kohlenoxyd und Ammoniak:



Die Bindung  $-\text{C}\equiv\text{N}$  muß man als typisch homöopolar annehmen; der Wasserstoff, der an den Kohlenstoff gebunden ist, ist nahezu dem Kraftfeld des unveränderten vierwertigen Kohlenstoffatoms ausgesetzt und hat daher kaum Neigung zur Dissoziation. Diese große Bindungsfestigkeit erscheint auch wieder, wenn sich das Cyanion an mehrwertige Kationen unter Komplexbildung anlagert.

In seinen Fällungsreaktionen zeigt das freie Cyanion große Ähnlichkeit mit dem Chlorion.

Zur Extraktion von metallischem Gold aus goldführendem Sand unter Bildung von komplexen Goldecyaniden wird Kaliumcyanid in großen Mengen verbraucht (vgl. Gold).

**Löslichkeitsverhältnisse der Cyanide.** Die Cyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser. Die übrigen Cyanide, ausgenommen das nicht ionisierte Cyanquecksilber, sind in Wasser schwer bis unlöslich.

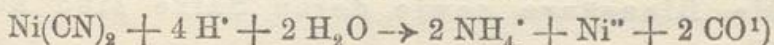


### Reaktionen auf nassem Wege.

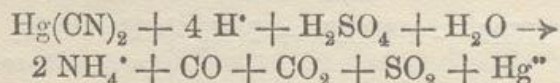
1. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt alle löslichen Cyanide, ausgenommen Cyanquecksilber, in der Kälte unter Freisetzung von Blausäure, erkennbar am Geruch.

Die unlöslichen Cyanide werden durch verdünnte Schwefelsäure nur in der Wärme zersetzt.

2. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme alle Cyanide, sowohl die einfachen wie die komplexen. Hierbei werden die Metalle in Sulfate, der Kohlenstoff des Cyans in Kohlenoxyd und der Stickstoff des Cyans in Ammoniak resp. in Ammonsulfat verwandelt:

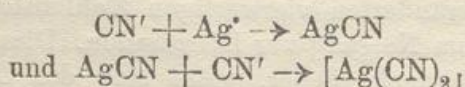


Quecksilbercyanid entwickelt neben Kohlenoxyd Kohlendioxyd und eine entsprechende Menge Schwefelsäure wird zu Schwefeldioxyd reduziert.

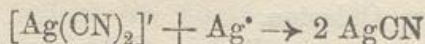


3. Kohlendioxyd. Leitet man durch eine Lösung eines Alkalicyanids, bei Gegenwart von Natriumbikarbonat,<sup>2)</sup> einen Strom von Kohlendioxyd in der Kälte, so entweicht allmählich alle Blausäure, bei Siedetemperatur, bedeutend rascher. Leitet man das entweichende Gas in eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung, so entsteht eine weiße Fällung von Silbercyanid (Unterschied von Chlor-, Brom-, Jod-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanwasserstoff).

4. Silbernitrat. Versetzt man die Lösung eines Alkalicyanids tropfenweise mit Silbernitrat, so bewirkt jeder Tropfen eine weiße, käsige Fällung von Silbercyanid, das aber beim Umrühren der Flüssigkeit sofort verschwindet, weil es im Überschuß des Alkalicyanids löslich ist:



Das Komplexion  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]'$  wird auf weiteren Zusatz von Silbernitrat vollständig in Silbercyanid verwandelt:



Die Fällung ist daher nur bei Anwesenheit eines Überschusses von Silbernitrat vollständig.

<sup>1)</sup> Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt die Alkalicyanide schon in der Kälte glatt in Sulfat, unter Entwicklung von Kohlenoxyd.

<sup>2)</sup> Ferro- und Ferricyanalkalien werden durch  $\text{CO}_2$  in neutraler Lösung unter reichlicher Entwicklung von  $\text{HCN}$  zersetzt, nicht aber bei Gegenwart von genügend Natriumbikarbonat.

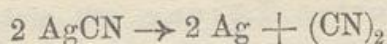


Empfindlichkeit: 1—0.03 mg im Liter.

Silbercyanid ist in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslich, merklich löslich in konzentrierter Salpetersäure und sehr leicht in Ammoniak, Natriumthiosulfat und Cyankalium. Verdünnte Salpetersäure fällt aus der Lösung in Ammoniak und Cyankalium das Cyansilber wieder aus.

Konzentrierte Salzsäure zersetzt das Silbercyanid in der Wärme unter Entwicklung von Blausäure und Bildung von Chlorsilber (Unterschied von Chlor-, Brom- und Jodsilber).

Durch Glühen von Cyansilber erhält man Dicyangas, metallisches Silber und braunes, schwerflüchtiges, polymeres Cyan (Paracyan), welches sich durch weiteres Erhitzen vollständig verflüchtigt unter Hinterlassung von reinem Silber:

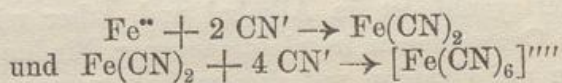


Viel sicherer als mit Silbernitrat läßt sich die Blausäure nachweisen mittels der Berlinerblau- und Rhodaneisenreaktion.

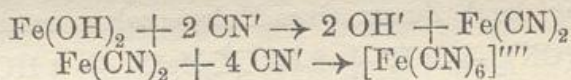
##### 5. Berlinerblaureaktion.

Berlinerblau,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4$ , entsteht bei der Einwirkung von Ferrisalzen auf Ferrocyanalkalium (vgl. Seite 143).

Um also mit Cyanion etc. diese Reaktion auszuführen, muß man letzteres in Ferrocyanion überführen. Dies geschieht durch Zusatz von Ferrosalz, wodurch zuerst Ferrocyanid entsteht, das sich in einem Überschuß von Cyankalium unter Bildung von Ferrocyanalkalium löst:



Noch leichter geht die Bildung des Ferrocyanalkaliums vor sich, wenn man das Cyankalium auf Ferrohydroxyd einwirken läßt



Man braucht zur Bildung des Ferrocyanalkaliums wenig Eisen und viel Cyankalium. Daher versetzt man die alkalische Lösung des Alkalicyanids mit sehr wenig Ferrosulfat und kocht, säuert dann mit Salzsäure an und versetzt mit Ferrichlorid,<sup>1)</sup> wobei die Berlinerblaubildung sofort eintritt. Sind nur Spuren von Cyanid vorhanden, so erscheint die salzsaure Lösung grün, scheidet aber nach einigem Stehen blaue Flocken von Berlinerblau ab.

Von der Berlinerblaureaktion macht man Gebrauch zum Nachweis des Stickstoffs in organischen Substanzen nach der Methode von Lassaigne (vgl. Seite 318). Empfindlichkeit: 2 mg im Liter.

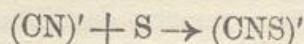
<sup>1)</sup> Bei Gegenwart von sehr geringen Mengen Cyanid braucht man kein  $\text{FeCl}_3$  zuzusetzen, weil durch Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit, worin  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  suspendiert ist, letzteres zum Teil in  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und beim Ansäuern mit  $\text{HCl}$  in  $\text{FeCl}_3$  übergeht.



## 6. Die Rhodaneisenreaktion.

Rhodanalkalien erzeugen in Ferrisalzlösungen blutrot gefärbtes, lösliches Eisenrhodanid  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ .

Das Cyanid muß daher zunächst in Rhodanid übergeführt werden, was durch Erhitzen mit Schwefel



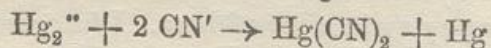
oder Behandeln mit Alkalipolysulfiden mit Leichtigkeit geschieht.

Den Schwefel führt man dem Cyanion am besten in Form von Ammoniumpolysulfid zu:



Man versetzt zu diesem Zweck einige Tropfen der zu prüfenden, konzentrierten Lösung mit einigen Tropfen gelben Ammonsulfids auf einem Porzellantiegeldeckel, dampft bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene, säuert mit wenig Salzsäure<sup>1)</sup> an und versetzt mit einem Tropfen Ferrichlorid, wobei die charakteristische blutrote Färbung auftritt, wenn auch nur Spuren von Cyanid vorhanden waren. Empfindlichkeit: 0.1 mg im Liter.

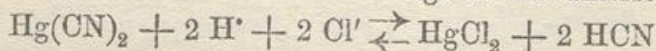
7. Merkuronitrat erzeugt in Lösungen von Alkalicyaniden eine graue Fällung von metallischem Quecksilber:



## Verhalten des Merkuricyanids.

Das Merkuricyanid ist in Alkohol und Äther reichlich löslich. Es enthält die Cyangruppen in nichtionogener Bindung, so daß fast alle Reaktionen auf Cyanion mit diesem Salz versagen.

Verdünnte Schwefelsäure setzt dementsprechend aus Merkuricyanid keinen Cyanwasserstoff in Freiheit. Das geschieht erst, wenn man die Verdrängung durch Zusatz eines Halogensalzes unterstützt. Z. B.:



Bei Gegenwart von löslichen Chloriden wird das Quecksilbercyanid leicht durch Schwefelsäure, sogar auch durch Oxalsäure und Weinsäure<sup>2)</sup> zersetzt. Destilliert man daher eine Lösung von Quecksilbercyanid und Kochsalz nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Oxalsäure oder Weinsäure, so erhält man ein cyanwasserstoffhaltiges Destillat, das alle Reaktionen der Blausäure gibt.

Durch Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide wird das Merkuricyanid glatt zersetzt in unlösliches Merkurisulfid und Cyanwasserstoff bzw. Cyanalkali. Filtriert man das Quecksilbersulfid ab, so kann man mit dem Filtrat die Rhodaneisenreaktion leicht vornehmen

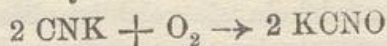
<sup>1)</sup> Das Ansäuern ist notwendig, um das  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  zu zerstören, weil dieses mit dem Ferrichlorid schwarzes Ferrisulfid geben und dadurch die Färbung des Rhodaneisens verdecken würde.

<sup>2)</sup> P. C. Plugge, Z. f. analyt. Ch. 18 (1879), S. 408.

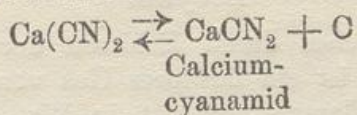


### Verhalten der Cyanide beim Glühen.

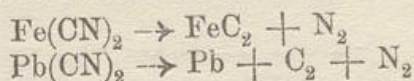
Die Cyanide der Alkalien schmelzen bei Luftabschluß ohne Zersetzung. An der Luft erhitzt, nehmen sie begierig Sauerstoff auf unter Bildung von Cyanat:



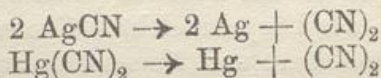
Daher sind die Alkalicyanide starke Reduktionsmittel (vgl. S. 263). Die Cyanide der alkalischen Erden zerfallen beim Erhitzen in Cyanamide und Kohlenstoff:



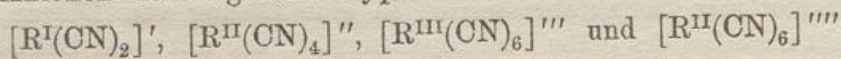
Die Cyanide der zweiwertigen, schweren Metalle zerfallen beim Glühen bei Luftabschluß in Stickstoff und Metallkarbid und letzteres oft weiter in Metall und Kohlenstoff:



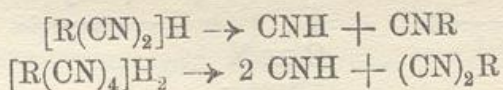
Die Cyanide der dreiwertigen Metalle sind in freiem Zustand nicht bekannt, die der edlen Metalle spalten sich glatt in Dicyan und Metall:



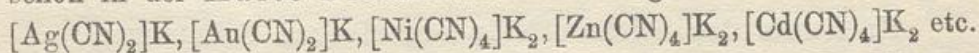
Charakteristisch für die Cyanide der schweren Metalle ist ihre leichte Löslichkeit in Alkalicyaniden unter Bildung komplexer Salze mit Anionen der folgenden Typen:



Die beiden ersten Säuren sind so unbeständig, daß sie bei ihrer Freisetzung sofort in Blausäure und Cyanid zerfallen:



Daher entwickeln alle Cyanide, welche sich von diesen Säuren ableiten, beim Behandeln mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure schon in der Kälte Blausäure. Hieher gehören:



Diese Salze sind so komplex, daß die wenigen Schwermetallionen, welche sie in die wässrige Lösung senden, von Alkalihydroxyd, Alkalikarbonat und Ammoniak nicht mehr gefällt werden. Daher lösen sich die Hydroxyde (und Oxyde) und Karbonate dieser Metalle in Alkalicyaniden unter Bildung von obigen komplexen Salzen.

Durch Schwefelwasserstoff wird das Silber- und Cadmiumsalz leicht, das Zinksalz schwer und das Nickelsalz nicht zersetzt.



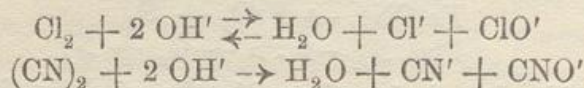
Die Säuren von der allgemeinen Formel:  $[R^{III}(CN)_6]H_3$  und  $[R^{II}(CN)_6]H_4$  sind im Gegensatz zu den vorigen verhältnismäßig beständig und können meist aus ihren Salzen durch kalte Mineralsäure ohne erhebliche Blausäureentwicklung abgeschieden werden; in der Hitze dagegen entwickeln sie reichlich Blausäure.

Als typische Repräsentanten dieser Säuren haben wir die Ferri- und Ferrocyanwasserstoffsäure und die Kobaltcyanwasserstoffsäure<sup>1)</sup> (siehe diese).

### Dicyan.

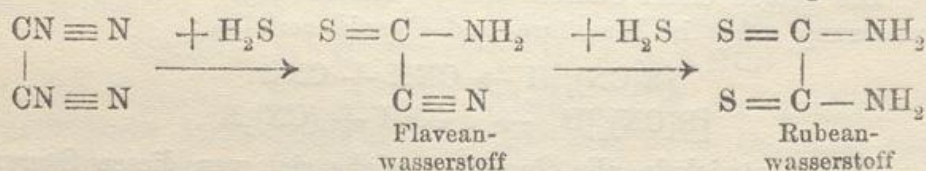
Das Dicyan, welches durch Erhitzen der Cyanide der edlen Metalle erhalten wird, ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch, brennt mit rötlicher Flamme und ist in Wasser löslich (25 Teile Wasser lösen 100 Volumteile Dicyan).

Wie das Chlor auf Alkalihydroxyd unter Bildung von Chlorid und Hypochlorit einwirkt, so das Dicyan unter Bildung von Cyanid und Cyanat:



Die wässrige Lösung hält sich indessen nicht lange, sondern scheidet nach und nach braune Flocken (Azulmsäure) ab. Dabei entsteht durch Hydrolyse des Dicyanmoleküls Cyanwasserstoff und Cyansäure einerseits und Oxalsäure und Ammoniak andererseits unter Beibehaltung der (C-C)-Bindung. Durch Hydrolyse der Cyangruppe entsteht Ammoniak und Ameisensäure. Ammoncyanat lagert sich dabei noch in den isomeren Harnstoff um.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Dicyan, so entsteht zunächst der gelbe Flaveanwasserstoff, der mit mehr Schwefelwasserstoff in roten kristallinischen Rubeanwasserstoff übergeht.



Vgl. Seite 217 und 224.

### Nachweis des Stickstoffs in organischen Substanzen nach Lassaigne.

Erhitzt man ein wenig einer stickstoffhaltigen Substanz mit etwas metallischem Natrium oder Kalium in einem engen, einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen bis zum Weichwerden des Glases,

<sup>1)</sup> Die Kobaltocyanwasserstoffsäure ist äußerst unbeständig, ebenso die Mangano- und Manganicyanwasserstoffsäure. Ihre Salze entwickeln mit verdünnter kalter Mineralsäure Blausäure.



so verbindet sich der Stickstoff und Kohlenstoff mit dem Natrium unter Bildung von Cyannatrium. Nach zwei Minuten langem Erhitzen taucht man das noch heiße Röhrchen in ein wenig Wasser, wobei das Gläschen zerspringt und der Inhalt sofort vom Wasser benetzt wird. Man filtriert die Lösung, welche das Natriumcyanid enthält, von Kohlenstoff und Glassplittern ab, fügt etwas Ferrosulfat hinzu, kocht und säuert mit Salzsäure an. Bei Anwesenheit von Stickstoff entsteht eine Fällung von Berlinerblau.

**Bemerkung.** Manche stickstoffhaltige Substanzen zersetzen sich, unter Entwicklung von Stickstoff, bevor die Temperatur, welche zur Cyanidbildung erforderlich ist, erreicht wird,<sup>1)</sup> so daß die Lassaignesche Reaktion nicht gelingt; bei anderen Substanzen mißlingt die Reaktion wegen der großen Flüchtigkeit der Substanz.<sup>2)</sup>

Nach E. A. Kehler<sup>3)</sup> läßt sich die Lassaignesche Reaktion in allen Fällen anwenden, wenn man das Natrium vorher zum Glühen erhitzt und dann die Dämpfe der organischen Substanz darüber leitet. Man führt den Versuch in einer ausgezogenen Glasröhre, wie sie zur Prüfung auf Arsen verwendet wird, aus (vgl. S. 239, Fig. 22). Die Substanz bringt man in die ausgezogene Spitze der Röhre und in den weiteren Teil, kurz vor die Verjüngung, ein kleines Stück zwischen den Fingern zusammengerolltes Natrium, welches vorher durch Betupfen mit Fließpapier vom Steinöl befreit wird. Nun erhitzt man das Natrium zum Glühen und dann, mittels einer zweiten kleinen Flamme, die Substanz, so daß sie zuerst schmilzt und die Dämpfe eben bis zum glühenden Metall, aber kaum über dieses hinaus gelangen. Durch zeitweiliges Entfernen des kleinen Flämmchens können die Dämpfe wieder verdichtet und wieder an das glühende Metall vorgetrieben werden. Im übrigen verfährt man weiter, wie oben angegeben.

#### Nachweis von Cyanwasserstoff neben Halogen-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanwasserstoff.

Da die Halogen-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanalkalien bei Gegenwart von Natriumbikarbonat durch Kohlensäure bei Siedehitze nicht zersetzt werden, die Cyanide der Alkalien aber leicht, so läßt sich die Blausäure in Gegenwart der oben genannten Verbindungen wie folgt sicher nachweisen. Man bringt die zu prüfende Lösung in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben, fügt 0.5—1 g  $\text{NaHCO}_3$  hinzu, verschließt den Kolben mit einem doppeltdurchbohrten Gummipfropfen, der mit einer bis auf den Boden reichenden Gaseinleitungsröhre und einer dicht unter dem Pfropfen mündenden Gasentbin-

<sup>1)</sup> Gräbe, B. 17 (1884), S. 1178.

<sup>2)</sup> Feist, B. 35 (1902), S. 1559.

<sup>3)</sup> B. 35 (1902), S. 2523.



dungsröhre versehen ist. Nun leitet man Kohlendioxyd, das vorher durch eine mit Natriumbikarbonatlösung beschickten Waschflasche<sup>1)</sup> geht, durch die Flüssigkeit in dem Kolben, erhitzt zum Sieden und leitet das entweichende Gas in eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung. Bei Anwesenheit von Blausäure entsteht nach sehr kurzer Zeit in der Silbernitratlösung eine weiße Fällung von Silbercyanid. Zur Bestätigung gießt man die überstehende Lösung ab, wäscht den Niederschlag ( $\text{AgCN}$ ) einige Male durch Dekantation mit Wasser, fügt etwas gelbes Schwefelammonium hinzu, kocht, filtriert, verdampft das Filtrat auf ein kleines Volum ein, säuert mit Salzsäure an und fügt einige Tropfen Ferrichloridlösung hinzu. Eine blutrote Färbung zeigt die Anwesenheit von Blausäure an.

### Ferrocyanwasserstoffsäure $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\text{H}_4$ .

Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist ein weißer, fester Körper, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und sich an der Luft infolge teilweiser Oxydation und Zersetzung rasch bläut unter Bildung von Berlinerblau.

$\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  zählt zu den starken Säuren. Alkalikarbonate werden von ihr stürmisch unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt. Die Alkalisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure reagieren neutral. Das Kaliumsalz  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3 \text{H}_2\text{O}$ , auch gelbes Blutlaugensalz genannt<sup>2)</sup>, ist das wichtigste Ferrocyanid des Handels.

### Löslichkeitsverhältnisse der Ferrocyanide.

Die Ferrocyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, schwer löslich ist dagegen das gemischte Calcium-Kaliumsalz  $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Die Ferrocyanide der Schwermetalle, auch diejenigen der seltenen Erdmetalle und von Thorium und Zirkon sind weder in Wasser noch in kalten verdünnten Säuren löslich. Charakteristisch für die Ferrocyanide der Schwermetalle ist die Leichtigkeit, mit der sich ein Teil des Schwermetalls durch Alkali ersetzen läßt, wobei die Schwerlöslichkeit des Niederschlages noch zunehmen kann. Es sind die stark hydratisierten Schwermetallkationen, welche sich durch die wenig hydratisierten Alkalionen Cäsium, Rubidium und Kalium teilweise ersetzen lassen.

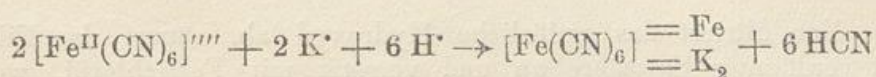
### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure. Die Ferrocyanide der Alkalien werden durch verdünnte kalte Schwefelsäure nur langsam, bei Siedehitze unter starker Entwicklung von Blausäure zersetzt:

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 311 sub Bemerkung.

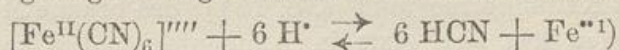
<sup>2)</sup> Nach seiner Darstellung durch Schmelzen von stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit Pottasche und metallischem Eisen bei Luftabschluß und Auslaugen der Schmelze mit Wasser.



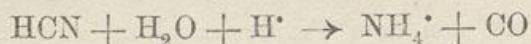


Die Ferrocyanide der Alkalien werden nicht nur durch Mineralsäuren, sondern auch durch Essigsäure und sogar durch Kohlendioxyd in der Hitze unter Entwicklung von Blausäure zersetzt. Versetzt man aber die Lösung des Alkaliferrocyanids mit genügend Natriumbikarbonat, so wird beim Durchleiten von  $\text{CO}_2$  bei Siedehitze keine Blausäure in Freiheit gesetzt (Unterschied von Alkalicyaniden).

**2. Konzentrierte Schwefelsäure** setzt aus allen Ferrocyaniden Blausäure in geringer Menge frei im Sinne der reversibeln Reaktion:

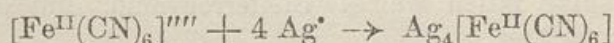


Die entstehende Blausäure wird aber in der Wärme durch die Schwefelsäure hydrolysiert und dadurch aus obigem Gleichgewicht entfernt, wodurch die Reaktion im Sinne von obiger Gleichung von links nach rechts fortschreiten kann:



Das entweichende Kohlenoxyd brennt mit blauer Flamme.

**3. Silbernitrat** erzeugt eine weiße Fällung von Ferrocyan-silber:



unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak, löslich in Cyankalium. Durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure färbt sich das Ferrocyan-silber orange, indem es zu Ferri-cyan-silber oxydiert wird; es ist alsdann löslich in Ammoniak.

**4. Bariumchlorid** erzeugt keine Fällung.

**5. Ferrisalze** erzeugen in neutralen oder sauren Lösungen Berlinerblau (s. S. 143).

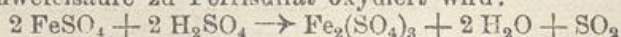
**6. Ferrosalze** erzeugen hellblaue Fällungen, die an der Luft dunkelblau werden (s. S. 138).

**7. Cuprisalze und Uranylsalze** erzeugen braune Fällungen.

Um in unlöslichen Ferrocyaniden das Ferrocyan nachzuweisen, kocht man sie mit Kali- oder Natronlauge, wobei meistens unlösliches Metallhydroxyd und Ferrocyanion entsteht. So zerfällt z. B. Berlinerblau unter der Einwirkung von Alkalien wie folgt:



<sup>1)</sup> Hierbei wird stets  $\text{SO}_2$  entwickelt, indem ein Teil des Ferrosulfats durch die Schwefelsäure zu Ferrisulfat oxydiert wird:



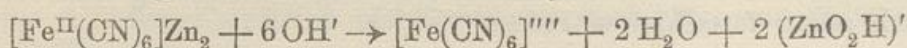


Man filtriert das unlösliche Hydroxyd ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an und versetzt mit Ferrichlorid, wobei von neuem Berlinerblau entsteht.

Berlinerblau wird häufig zum Färben von Tapeten verwendet. Will man es darin nachweisen, so schneidet man  $100\text{ cm}^2$  der Tapete in kleine Stücke, kocht mit Kalilauge, filtriert und verfärbt mit dem Filtrat, wie oben geschildert. Nach einigen Stunden wird ein deutlicher Niederschlag von Berlinerblau am Boden des Glases zu erkennen sein.

Nicht alle unlöslichen Ferrocyanide scheiden bei der Behandlung mit Kalilauge das Metall als Hydroxyd ab. So gibt das braune Uranylferrocyanid unlösliches gelbes Kaliumuranat und lösliches Kaliumferrocyanid (s. S. 151); das braune Molybdänferrocyanid dagegen löst sich glatt in Ammoniak und Alkalihydroxyden auf unter Bildung von Ferrocyan- und Molybdaten.

Das unlösliche Ferrocyanzink löst sich in Laugen glatt auf, unter Bildung von Zinkat- und Ferrocyanion:



Um das Zink von dem Ferrocyankalium zu trennen, leitet man Kohlensäure in die Lösung ein, kocht und filtriert das entstandene Zinkkarbonat ab. Das Filtrat enthält Ferrocyankalium, das, wie oben ausgeführt, nachgewiesen wird.

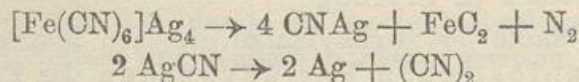
8. Bleisalze fallen weißes Bleiferrocyanid, unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

9. Thoriumnitrat erzeugt mit Ferrocyanion in schwach saurer Lösung eine weiße, unlösliche, schwerfiltrierbare Fällung (Unterschied von Ferricyan- und Rhodanion).

#### Verhalten der Ferrocyanide beim Glühen.

Die Ferrocyanide geben beim Glühen Eisenkarbid, Cyanid und Stickstoff. Alkaliferrocyanid mit feuchtem Alkalikarbonat geglüht, gibt Ammoniakgeruch.

Das Silbercyanid zerfällt weiter in Metall und Dicyan:



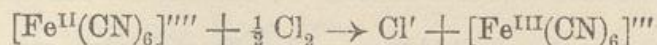
#### Ferricyanwasserstoffsäure $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{H}_3$ .

Der Ferricyanwasserstoff bildet braune, in Wasser leicht lösliche Nadeln von stark saurem Charakter. Die freie Säure ist wenig beständig; sie zersetzt sich rasch unter Abspaltung von Cyanwasserstoff.

Die Salze der Ferricyanwasserstoffsäure, die Ferricyanide, sind sehr beständig und werden durch Oxydation der entsprechenden Ferrocyanide erhalten. Das wichtigste derselben, das Kaliumferri-



cyanid (rotes Blutlaugensalz)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ , wird erhalten, indem man die Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit Chlor oder Brom oxydiert nach



und die Lösung zur Kristallisation einengt.

Beim Glühen von Ferrocyankalium mit feuchter Soda tritt Ammoniakgeruch auf.

**Löslichkeitsverhältnisse.** Die Ferricyanide der Alkalien, alkalischen Erden, der seltenen Erden (Ce, Th, Y, Zr etc.) und das Ferrisalz der Ferricyanwasserstoffsäure sind löslich in Wasser, die übrigen sind sogar in verdünnten Säuren unlöslich.

### Reaktionen auf nassem Wege.

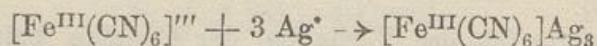
1. **Verdünnte Schwefelsäure** entwickelt in der Kälte nur langsam Blausäure (Unterschied von Cyaniden), wohl aber in der Wärme.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** zersetzt alle Ferricyanide in der Hitze unter Bildung von Sulfaten und Kohlenoxyd.

Die Reaktion verläuft analog der Zersetzung von Ferricyaniden (vgl. S. 321) mit dem einzigen Unterschied, daß statt Ferroion Ferriion entsteht.

Das Verhalten der Ferricyanide der Alkalien zu Essigsäure und Kohlensäure ist dasselbe wie bei den Ferrocyaniden.

3. **Silbernitrat** erzeugt orangefarbenes Silberferricyanid:



löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.

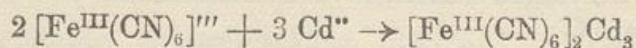
4. **Bariumchlorid** erzeugt keine Fällung.

5. **Ferrosalze** erzeugen in neutralen und sauren Lösungen Turnbells Blau (vgl. S. 139).

6. **Ferrisalze** erzeugen keine Fällung, sondern eine braune Färbung. Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bläut sich die Lösung, indem ein Teil des Ferricyans zu Ferrocyan reduziert wird, so daß sich eine kolloidale Suspension von Berlinerblau bildet (Unterschied von Ferrocyan).

7. **Cuprisalze** erzeugen grünes Ferricyanid.

8. **Cadmiumsalze** erzeugen blaßgelbes, in Säuren unlösliches Cadmiumferricyanid (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure):



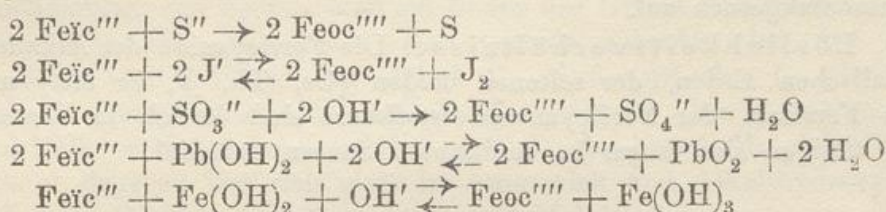
9. **Thoriumnitrat** erzeugt in schwach saurer Lösung keine Fällung (Unterschied von Ferrocyanion).

**Verhalten der Ferricyanide in alkalischer Lösung.** Ferricyanion ist in alkalischer Lösung ein starkes Oxydationsmittel und wird

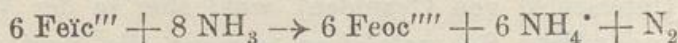


leicht zu Ferrocyanion reduziert durch: Sulfidion, Jodion, Sulfition, Ferrohydroxyd, Manganhydroxyd, Bleihydroxyd, und viele organische Substanzen wie Zucker, Stärke, Zellulose (Papier) etc.

Bezeichnen wir zur Abkürzung das Ferricyanion mit  $\text{Feic}'''$  und das Ferrocyanion mit  $\text{Feoc}'''$ , so lassen sich diese Oxydationen wie folgt darstellen:

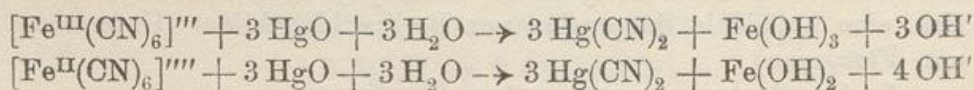


Sogar durch Ammoniak werden die Ferricyanide in der Hitze unter Entwicklung von Stickstoff reduziert:



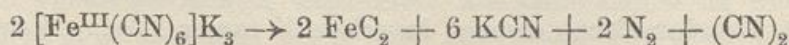
Wegen der leichten Reduzierbarkeit der Ferricyanwasserstoffsäure ist es oft sehr schwer, manchmal unmöglich, ihre Anwesenheit zu erkennen, besonders wenn sie als unlösliches Salz vorkommt. Zersetzt man das unlösliche Turnbulls Blau mit Kalilauge, so erhält man ein Gemisch von Ferro- und Ferrihydroxyd und in Lösung befindet sich Ferrocyanalkalium, weil das entstandene Ferricyanalkalium einen Teil des Ferrohydroxyds zu Ferrihydroxyd oxydiert hat (s. S. 140).

Sehr wichtig ist das Verhalten der Cyanide beim Behandeln mit in Wasser aufgeschlämmtem, gelbem Quecksilberoxyd. Fast alle, sowohl die einfachen als die komplexen Verbindungen (ausgenommen das Kobaltcyanalkalium), werden dabei vollständig zersetzt. Es bildet sich Mercuricyanid und Oxyde der vorhandenen Metalle, welche, wenn unlöslich, durch Filtration vom löslichen Mercuricyanid getrennt werden können; Ferricyan- und Ferrocyanion werden durch Quecksilberoxyd wie folgt zersetzt:



#### Verhalten der Ferricyanide beim Erhitzen.

Die Ferricyanide zerfallen in Eisenkarbid, Cyanid, Dicyan und Stickstoff:



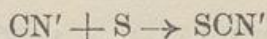
Beim Erhitzen eines Ferricyanids im Glührohr entwickelt sich ein mit rötlicher Flamme brennbares Gas (Dicyan). Mit feuchtem Alkalikarbonat geglüht, tritt Ammoniakgeruch auf.



## Rhodanwasserstoffsäure NCSH; HNCS.

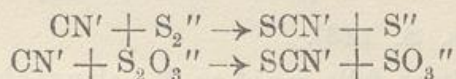
Die Rhodanwasserstoffsäure kommt als Natriumsalz in geringer Menge im Speichel und Harn vor.

Die freie Säure ist eine farblose, stechend riechende, wenig beständige Flüssigkeit. In wässriger Lösung hält sie sich besser als im wasserfreien Zustand. Weit beständiger als die freie Säure sind deren Salze, die Rhodanide, wovon die der Alkalien leicht aus den entsprechenden Cyaniden durch Erhitzen mit Schwefel dargestellt werden:

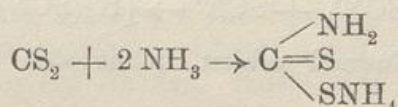


Die Alkalicyanide reagieren als Salze einer starken Säure neutral.

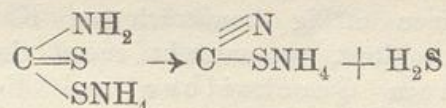
Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur werden sie leicht erhalten durch Behandeln von Blausäure oder Cyanalkalien mit Alkalipolysulfiden oder Alkalithiosulfaten:



Das Ammoniumrhodanid erhält man am leichtesten durch ein- bis zweitägiges Stehen einer Mischung von 30 Teilen konzentriertem Ammoniak, 30 Teilen Alkohol und 7 Teilen Schwefelkohlenstoff und Verdampfen im Wasserbade. Zunächst bildet sich das Ammoniumthiokarbaminat:



welches beim Verdampfen mit Ammoniak Schwefelwasserstoff abspaltet und in Ammoniumrhodanid übergeht:



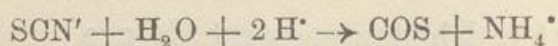
Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Rhodanide sind löslich in Wasser; unlöslich sind Silber-, Quecksilber- und Kupferrhodanid. Das Bleirhodanid ist schwer löslich in Wasser, wird aber durch Kochen mit letzterem zersetzt.

### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure (doppelt normale) reagiert nicht.

2. Mäßig konzentrierte Schwefelsäure ( $5 \text{H}_2\text{SO}_4 : 4 \text{H}_2\text{O}$ ) zersetzt die Rhodanide unter Entwicklung von mit blauer Flamme brennbarem Kohlenoxysulfid:

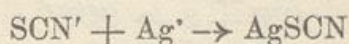




3. **Konzentrierte Schwefelsäure** wirkt äußerst heftig auf Rhodanide unter Entwicklung von stechend riechenden Dämpfen ( $\text{COS} - \text{CS}_2 - \text{HCOOH} - \text{CO}_2 - \text{SO}_2$ ) und Abscheidung von Schwefel.

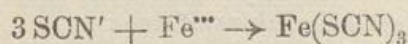
Durch Kohlensäure werden die Alkalirhodanide in Gegenwart von  $\text{NaHCO}_3$  weder in der Kälte noch in der Wärme zersetzt (Unterschied von Cyaniden).

4. **Silbernitrat** fällt weißes, käsiges Silberrhodanid



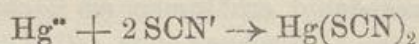
unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

5. **Ferrisalze** erzeugen blutrotes, lösliches Ferrirhodanid:

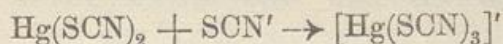


löslich in Äther (s. S. 143).

6. **Mercurinitrat** fällt weißes Merkurirhodanid:



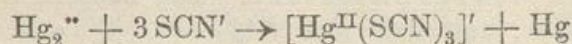
sehr schwer löslich in Wasser, leicht in überschüssigem Rhodan-  
kalium:



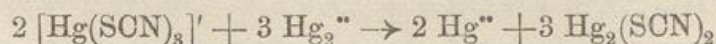
Im trockenen Zustand erhitzt, bläht sich das Salz stark auf (Pharaoschlängen).

7. **Mercurichlorid** erzeugt erst nach langem Stehen eine Fällung.

8. **Mercurinitrat** erzeugt eine graue bis schwarze Fällung. Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Kaliumrhodanidlösung tropfenweise Mercurinitrat, so entsteht zuerst eine graue Fällung von metallischem Quecksilber und die Lösung enthält Merkurikaliumrhodanid:



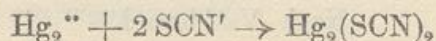
Fährt man fort mit dem Zusatz von Mercurinitrat, bis keine Quecksilberausscheidung mehr stattfindet, und filtriert, so enthält das Filtrat Merkurikaliumrhodanid. Versetzt man dieses mit noch mehr Mercurinitrat, so entsteht rein weißes Merkuro-  
rhodanid:



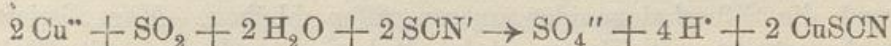
Fügt man umgekehrt zu einer sehr verdünnten Mer-  
kuronitratlösung sehr verdünnte Kaliumrhodanid-



lösung, so gelingt es, die weiße Fällung des Merkurorhodanids direkt zu erhalten:



**9. Cuprisalze.** Versetzt man eine Lösung von Alkalirhodanid mit wenigen Tropfen Cuprisulfat, so färbt sich die Lösung smaragdgrün und auf weiteren Zusatz schwarz (Cuprirhodanid). Fügt man schweflige Säure oder Hydroxylaminsulfat hinzu, so fällt weißes Cuprorhodanid:



unlöslich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure.

**10. Kobaltsalze.** Versetzt man eine Alkalirhodanid enthaltende Lösung mit ein wenig Kobaltsalz und schüttelt mit einem Gemisch von gleichen Teilen Amylalkohol und Äther<sup>1)</sup> aus, so färbt sich der obenauf schwimmende Amylalkoholäther azurblau (vgl. Seite 179). Diese Reaktion ist analog der der Cyansäure (vgl. Seite 349).

#### Nachweis von Rhodaniden neben Halogenen und Cyaniden.

Zunächst befreit man die Lösung von Cyan, indem man sie mit etwas Natriumbikarbonat versetzt, zum Sieden erhitzt und  $\text{CO}_2$  so lange hindurch leitet, bis das entweichende Gas, in schwach salpetersaure Silbernitratlösung geleitet, keine Trübung von Cyansilber mehr erzeugt. In der nun cyanfreien Lösung prüft man, bei Abwesenheit von Jodiden auf Rhodan, indem man die Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert und hierauf mit einigen Tropfen Ferrichlorid versetzt. Eine blutrote Färbung zeigt die Anwesenheit von Rhodan an. Bei Anwesenheit von Jodiden läßt sich die soeben geschilderte Prüfung auf Rhodan nicht vornehmen, weil Jodide auf Zusatz von Ferrichlorid Jod ausscheiden. In diesem Falle säuert man die cyanfreie Lösung mit verdünnter Salpetersäure an, fügt überschüssiges Silbernitrat hinzu, wodurch die Halogene und das Rhodan als Silbersalze gefällt werden. Man gießt die überstehende Lösung ab, wäscht den Niederschlag 2—3mal durch Dekantation mit Wasser, fügt hierauf Ammoniak hinzu, schüttelt kräftig und filtriert. Hierbei gehen  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgCNS}$  in Lösung, während  $\text{AgJ}$  ungelöst zurückbleibt. Das Filtrat versetzt man mit farblosem Schwefelammonium, schüttelt kräftig und filtriert das Silbersulfid ab. Das Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Sodalösung, verdampft auf ein kleines Volum, säuert mit Salzsäure an und prüft wie oben mit Ferrichlorid auf Rhodan.

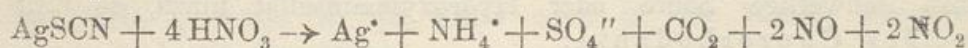
<sup>1)</sup> Oder mit Amylalkohol allein.



## Nachweis von Halogenen neben Rhodaniden.

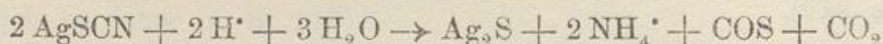
Nach Volhard.

Man fällt mit überschüssiger Silberlösung, filtriert und behandelt den gut abgesogenen Niederschlag mit konzentrierter Salpetersäure  $\frac{3}{4}$  Stunden lang im Wasserbade, wodurch das Silberrhodanid vollständig zerstört wird:



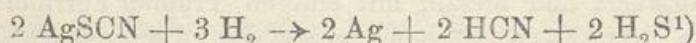
während die Silberhalogeniden unangegriffen bleiben. Man filtriert diese ab, wäscht mit Wasser einige Male aus, reduziert mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, filtriert und prüft das Filtrat nach Seite 310.

Schneller kommt man zum Ziele, wenn man die gewaschenen Silbersalze statt mit Salpetersäure mit Schwefelsäure (1:1) zum Kochen erhitzt, bis der Niederschlag sich schwärzt und zusammenballt; dabei wird das Silberrhodanid allein zersetzt:



Man verdünnt hierauf die Lösung mit Wasser, filtriert die Silberhalogenide und das Silbersulfid ab, wäscht mit Wasser aus, reduziert mit Zink und Schwefelsäure, filtriert, verdünnt das Filtrat mit Wasser und kocht, bis der Schwefelwasserstoff vertrieben ist und prüft dann nach Seite 310 auf Halogene.

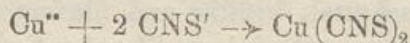
Bemerkung. Die Zerstörung des Silberrhodanids muß stets vorgenommen werden vor der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure, weil sonst Cyanwasserstoffsäure entstehen würde:



## Prüfung der käuflichen Alkalirhodanide auf Chlor.

Nach C. Mann.<sup>2)</sup>

Handelt es sich, wie hier, um geringe Mengen von Chlorion, so geht man von einer größeren Menge Substanz aus und verfährt wie folgt: Man fällt die neutrale Lösung des Alkalirhodanids (5 gr gelöst in 20 ccm Wasser) mit einer solchen von Kupfersulfat (20 gr krist.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm Wasser). Es entsteht das schwarze Cupri-rhodanid:



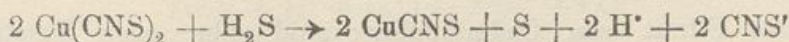
<sup>1)</sup> Nach A. W. Hofmann (B. B. 1, S. 79) liefert die freie Rhodanwasserstoffsäure, bei der Reduktion durch naszierenden Wasserstoff, Thioformaldehyd, Methylamin, Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

<sup>2)</sup> Z. f. analyt. Chemie 28 (1889), S. 668.

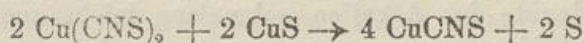


Diesen Körper reduziert man nach einer der drei folgenden Arten.

a) Mit **Schwefelwasserstoff**.

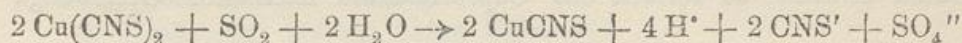


Man leitet  $\text{H}_2\text{S}$  in die Lösung ein. Der Niederschlag wird immer heller und schließlich fast weiß. Sobald die überstehende blaue Lösung anfängt braun gefärbt zu werden, so beendet man das Einleiten und läßt einige Stunden stehen, wobei die freigewordene Rhodanwasserstoffsäure auch noch als Cuprorhodanid fällt nach:



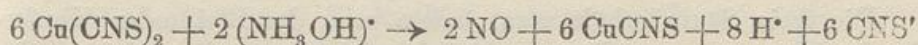
Man filtriert und weist im Filtrat mit Silbernitrat das Chlorion nach:

b) Mit **schwefeliger Säure**



Man versetzt das Gemisch von Kupfersulfat und Rhodanid so lange mit schwefeliger Säure, bis der Niederschlag rein weiß erscheint und läßt einige Stunden stehen. Nach dem Filtrieren zerstört man die überschüssige schwefelige Säure mit Salpetersäure und prüft auf Chlorion.

c) Mit **Hydroxylaminsulfat**



Alle drei Methoden liefern sehr gute Resultate.

**Nachweis von Ferro- und Ferrieyaniden neben Rhodaniden.**

Nach P. E. Browning und H. E. Palmer.<sup>1)</sup>

Man säuert die verdünnte Lösung der Alkalisalze dieser Säuren schwach mit Essigsäure oder Salzsäure an, fügt eine Lösung von Thoriumnitrat hinzu, wobei fein zerteiltes Thoriumferrocyanid ausfällt. Da dieses Salz schlecht zu filtrieren ist, schüttelt man die Lösung mit feinzerteiltem Asbest, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser aus. Übergießt man dann den Niederschlag mit verdünnter Natronlauge, so gibt das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat, nach Zusatz von Ferrichlorid bei Anwesenheit von Ferrocyanwasserstoffsäure einen Niederschlag von Berlinerblau.

Das Filtrat von Thoriumferrocyanid versetzt man mit Cadmiumsulfat, schüttelt die Lösung mit feinzerteiltem Asbest und filtriert das Cadmiumferrieyanid ab, wäscht mit Wasser, übergießt mit

<sup>1)</sup> Z. f. anorgan. Ch. 54 (1907), S. 315.



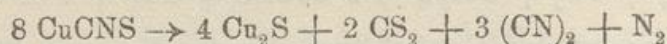
Natronlauge, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und versetzt mit Ferrosulfat. Eine Fällung von Turnbüllsblau zeigt Ferricyanwasserstoffsäure an.

Das Filtrat von Cadmiumferricyanid gibt, nach Zusatz von Ferrichlorid, bei Anwesenheit von Rhodanwasserstoffsäure eine blutrote Färbung von Eisenrhodanid.

### Verhalten der Rhodanide beim Erhitzen.

Die Rhodanide der Alkalien schmelzen leicht und färben sich dabei zuerst gelb, braun, dann grün und zuletzt blau und werden beim Erkalten wieder weiß.

Die Rhodanide der schweren Metalle werden unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff, Dicyan und Stickstoff und Bildung von Sulfid zersetzt; so zerfällt das Cuprorhodanid nach der Gleichung:

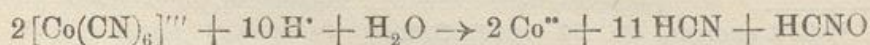


Die Quecksilberrhodanide blähen sich beim Erhitzen stark auf (Pharaoschlängen).

### Kobalticyanwasserstoffsäure $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{H}_3$ .

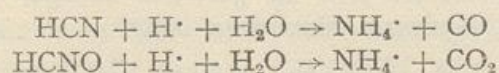
Die freie Säure erhält man, indem man das Blei- oder Kupfersalz in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff einleitet, das Blei- bzw. das Kupfersulfid abfiltriert und das Filtrat im Wasserbade zur Trockene verdampft. Die freie Säure kann aber auch erhalten werden durch Versetzen des Kaliumsalzes mit Salpetersäure, Verdampfen im Wasserbade zur Trockene und Extraktion der Säure mit Alkohol. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleiben nadelförmige, zerfließliche Kristalle von der Formel  $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3$  zurück. Die Kobalticyanwasserstoffsäure ist außerordentlich beständig: sie wird weder durch Kochen mit konz. Salz- oder Salpetersäure noch durch Chlor oder durch Kochen mit  $\text{HgO}$  zersetzt; nur durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure wird sie, unter Entwicklung von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ , zerstört.

Wir können den Verlauf der Reaktion folgendermaßen zerlegt vorstellen: Zunächst wird der Komplex durch die Schwefelsäure zersetzt in Cobaltion und Blausäure. Da das Cobaltion ein sehr starkes Oxydationsmittel ist, oxydiert es sofort einen Teil der Blausäure zu Cyansäure und geht dabei in Cobaltoion über:





Die Cyanwasserstoffsäure und die Cyansäure weiter in der Schwefelsäure hydrolysiert nach:



Löslichkeitsverhältnisse. Die Alkali-, Erdalkali-, Ferri- und dreiwertigen Metallsalze sind löslich in Wasser. Die meisten zweiwertigen Schwermetallsalze sind unlöslich in Wasser und Säuren.

#### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure. Keine Reaktion.
2. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt alle Salze der Kobaltcyanwasserstoffsäure unter Entwicklung von CO und CO<sub>2</sub> und Bildung von blauem, wasserfreiem Kobaltosulfat.
3. Silbernitrat erzeugt eine weiße, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Fällung.
4. Bleiacetat erzeugt keine Fällung.
5. Kobaltnitrat erzeugt eine rosenrote, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Fällung.
6. Nickelsulfat erzeugt eine blaue, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Fällung.
7. Kupfersulfat erzeugt eine hellblaue, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak mit blauer Farbe lösliche Fällung.
8. Thoriumnitrat erzeugt keine Fällung.
9. Cadmium- und Zinksulfat erzeugen weiße, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Fällungen.
10. Ferrosulfat erzeugt eine weiße, in Salpetersäure unlösliche Fällung.
11. Ferrichlorid. Keine Fällung.
12. Mercurichlorid. Keine Fällung.
13. Mercurinitrat erzeugt eine voluminöse, weiße, in Salpetersäure unlösliche Fällung.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Glühen werden alle Salze der Kobaltcyanwasserstoffsäure unter Hinterlassung von Cyanid und Kobaltkarbid zersetzt. Die Alkali- und Erdalkalisalze färben die Boraxperle in der Oxydations- und Reduktionsflamme blau.

#### Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) = N<sub>3</sub>H<sup>1</sup>).

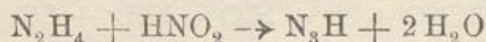
Die Stickstoffwasserstoffsäure entsteht aus Hydrazin und Chlornstickstoff nach:

<sup>1</sup>) Entdeckt von Curtius 1890 (B. 23, S. 3023).



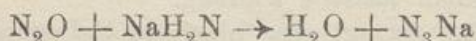


Außerdem bildet sie sich in geringer Menge, wenn man salpetrige Säure auf Hydrazin einwirken läßt:



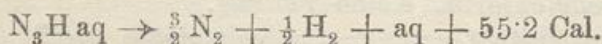
Man bringt festes Hydrazinsulfat in ein kleines Erlenmeyerkölbchen und versetzt nach und nach mit einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrit (die berechnete Menge) unter Eiskühlung, versieht das Kölbchen sofort mit einem Liebigschen Kühler und destilliert. Sobald sich ca. 1 ccm des Destillats in dem als Vorlage vorgelegten Reagenzglas angesammelt hat, befestigt man dieses in einem Stativ, stellt eine Flamme dicht vor die Mündung des Glases und erhitzt die Flüssigkeit mit einem zweiten Brenner, wobei der flüchtige Stickstoffwasserstoff entweicht und heftig explodiert.

Nach W. Wislicenus<sup>1)</sup> läßt sich das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure, Natriumazid, leicht herstellen durch Einwirkenlassen von trockenem Stickoxydul ( $\text{N}_2\text{O}$ ) auf Natriumamid ( $\text{NaH}_2\text{N}$ ) bei 150—250°:



Durch Zersetzen des Natriumazids mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Säure erhalten.<sup>2)</sup>

Eigenschaften. Die Stickstoffwasserstoffsäure ist eine leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei +37°C siedet und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Sie gehört zu den schwachen Säuren (Dissazionskonstante =  $10^{-5}$ ); ihre Alkalisalze reagieren eben noch phenolphthaleinalkalisch. Die stark negative Bildungswärme der Stickstoffwasserstoffsäure erklärt ihren explosionsartigen Zerfall in die Elemente:



Auch die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, die Azide, sind sehr explosiv. Beim Erwärmen und auf Schlag detonieren sie mit großer Brisanz. Besonders gefährlich sind die trockenen Schwermetallazide. Das Bleiazid wird als Initialzünder verwendet. Bringt man eine kleine Menge eines noch feuchten Silberazidniederschlags auf ein Eisenblech und erhitzt durch eine darunter gestellte Flamme, so explodiert er mit solcher Heftigkeit, daß dünne Bleche durchlocht werden.

Anfänger sollten diese Versuche nur unter Leitung eines Assistenten ausführen!

<sup>1)</sup> B. 25 (1892), S. 2084.

<sup>2)</sup> Für andere Darstellungsmethoden vergleiche: B. 24 (1891), S. 2546; ferner B. 25 (1892), Ref. S. 736.



Die Löslichkeitsverhältnisse der Azide sind denjenigen der Chloride sehr ähnlich.

### Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure.

1. Silbernitrat fällt weißes, dem AgCl sehr ähnliches  $\text{AgN}_3$ .
2. Ferrichlorid gibt wie mit der Rhodanwasserstoffsäure eine intensive Rotfärbung.
3. Mercuronitrat fällt weißes unlösliches  $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ .
4. Bleiacetat fällt weißes  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ .
5. Cuprisalze geben einen braunen schwer löslichen Niederschlag von  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ .
6. Thalliosulfat gibt gelbes schwer lösliches  $\text{Tl}(\text{N}_3)$ .

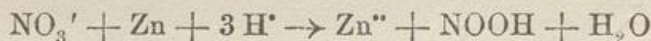
## Gruppe II.

Silbernitrat erzeugt eine in Salpetersäure lösliche Fällung.  
Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

### Salpetrige Säure NOOH und $\text{HNO}_2$ .

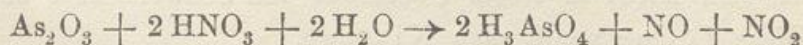
Vorkommen. Die freie salpetrige Säure bildet sich in Spuren bei Gewitterentladungen aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft. Ihre Salze, die Nitrite, entstehen in der Natur aus dem Ammoniak verwesender organischer Stoffe unter der Mitwirkung von Mikroorganismen.

Bildung. Die salpetrige Säure entsteht durch mäßige Reduktion der Salpetersäure in wässriger Lösung, z. B. durch Einwirkung von Zink auf verdünnte Salpetersäure:



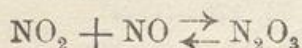
Diese Reduktion geht indessen leicht weiter zu NO,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und schließlich bis zu  $\text{NH}_2\text{OH}$  und  $\text{NH}_3$ . In alkalischer Lösung werden Nitrite von Zink und Aluminium beim Erhitzen glatt zu  $\text{NH}_3$  reduziert.

Beim Erwärmen von konz. Salpetersäure (Dichte 1.3) mit Arsen-  
trioxyd findet eine lebhafte Entwicklung von NO und  $\text{NO}_2$  statt.



Unterhalb von  $600^\circ$  vereinigt sich das farblose Stickoxyd NO mit dem Sauerstoff der Luft zu tiefbraun gefärbtem  $\text{NO}_2$ , das sich bei weiterem Abkühlen bis auf Zimmertemperatur zu heller gefärbtem  $\text{N}_2\text{O}_4$  polymerisiert.

Andererseits reagiert das  $\text{NO}_2$  mit unverändertem NO unter Bildung von Sesquioxid  $\text{N}_2\text{O}_3$ , dem Anhydrid der salpetrigen Säure:



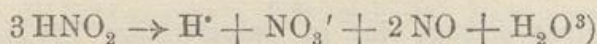


Das  $N_2O_3$  ist als Säureanhydrid gekennzeichnet dadurch, daß es sich rascher in Lauge auflöst als seine Komponenten  $NO$  und  $NO_2$ <sup>1)</sup>.

H. Wieland<sup>2)</sup> stellt sich das  $N_2O_3$  wegen der Farbe als eine Nitrosoverbindung von der Formel  $O=N-N\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$  vor.

Aus der ganz schwach alkalischen Reaktion der Alkalinitrite in wässriger Lösung ersieht man, daß die freie salpetrige Säure nur wenig dissoziiert sein kann. Ihre Dissoziationskonstante beträgt  $K = 5 \cdot 10^{-4}$ .

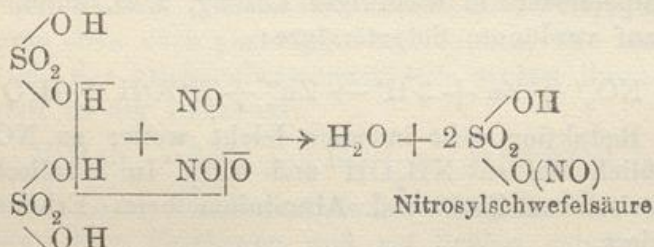
Unterhalb  $-20^\circ$  ist das Anhydrid der salpetrigen Säure als einheitliche Verbindung beständig. Es bildet eine blaue Flüssigkeit, die sich in Eiswasser mit blaugrüner Farbe löst. Die so gebildete freie salpetrige Säure zersetzt sich bei steigender Temperatur nach:



Verschiedene Reaktionen der salpetrigen Säure mit organischen Stoffen sprechen für die Existenz von 2 tautomeren Formen derselben,

nämlich  $HO-NO$  und  $H-N\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ .

In saurer Lösung ist die salpetrige Säure nur in Form der Nitrosylschwefelsäure beständig. Diese entsteht durch Einleiten von einem Gemenge von Stickoxyd und Stickstoffdioxid in konzentrierter Schwefelsäure:



Die Nitrosylschwefelsäure besteht aus weißen eisartigen Kristallen, die sich sehr leicht in einem Überschuß von Schwefelsäure auflösen.

Diese Lösung nennt man Nitrose.

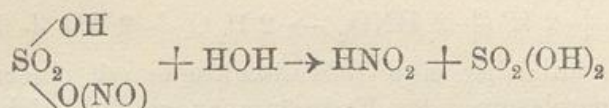
Die Nitrosylschwefelsäure kann als gemischtes Anhydrid der salpetrigen und Schwefelsäure aufgefaßt werden: Läßt man die Nitrose in Wasser fließen, so bildet sich Schwefelsäure und salpetrige Säure:

<sup>1)</sup> Vgl. M. Le Blanc, Z. elektroch. 12, 541 (1906); F. Förster und M. Koch, Z. angew. Ch. 21, 2161, 2209 (1908); F. Förster und J. Blick, ibid. 23, 2017 (1910); O. Baudisch und G. Klinger, B. 45, 3231 (1912).

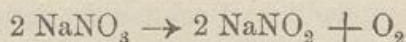
<sup>2)</sup> H. Wieland, B. 54, 1782 (1921).

<sup>3)</sup> F. Förster und M. Koch loc. cit.





Die Nitrite sind im Gegensatz zur freien salpetrigen Säure beständig. Aus Alkalinitraten entstehen die entsprechenden Nitrite bei mäßigem Erhitzen nach:



Um reinste Alkalinitrite herzustellen, zersetzt man das wenig lösliche Silbernitrit mit Alkalichloriden in wässriger Lösung.

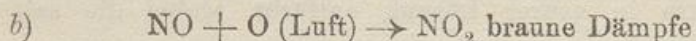
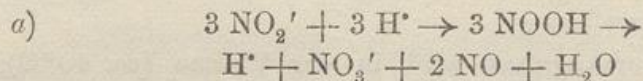
**Löslichkeitsverhältnisse.** Die meisten Nitrite sind leicht in Wasser löslich. Schwer lösliche Nitrite entstehen mit großen organischen Stickstoffbasen, z. B. mit Nitron und mit  $\alpha$ -Dinaphto-dimethylamin (s. Salpetersäure). Bekannt sind ferner schwer lösliche komplexe Nitrite, in denen das Nitrition sich am Aufbau des Anions beteiligt:  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ , ferner  $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ . Viele derartige komplexe Nitrite sind wasserlöslich.

#### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumnitrit.

Die salpetrige Säure wird besser durch Farbreaktionen, die auf Oxydation und Reduktion beruhen, nachgewiesen, als durch Fällungen.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** zersetzt alle Nitrite in der Kälte unter Entwicklung von braunen Dämpfen:



2. **Konzentrierte Schwefelsäure** reagiert genau wie die verdünnte Schwefelsäure, nur viel stürmischer.

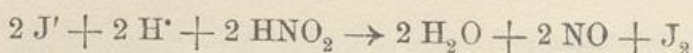
3. **Silbernitrat** fällt aus Nitritlösungen Silbernitrit in Form von feinen Kristallnadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind (300 Teile Wasser lösen 1 Teil Silbernitrit bei gewöhnlicher Temperatur). In siedendem Wasser ist das Silbernitrit bedeutend löslicher; ebenso löst es sich im Überschuß von Alkalinitrit.

4. **Kobaltsalze** erzeugen mit überschüssigem Kaliumnitrit und Essigsäure eine gelbe kristallinische Fällung von Kaliumkobaltnitrit (vgl. Seite 178).

5. **Indigolösung** wird durch salpetrige Säure (Nitrit und Mineralsäure) in der Wärme entfärbt, indem der Indigo zu Isatin oxydiert wird (s. S. 296).

6. **Jodwasserstoff** wird durch salpetrige Säure oxydiert unter Abscheidung von Jod





Versetzt man daher eine Jodkaliumlösung mit einem Nitrit und säuert mit Mineralsäure oder Essigsäure an, so färbt sich die Lösung gelb infolge der Ausscheidung von Jod, welches durch Ausschütteln mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff u. dgl. oder durch Blaufärbung von Stärkelösung nachgewiesen werden kann.

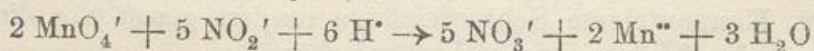
Diese äußerst empfindliche Reaktion ist indessen nicht charakteristisch. Viele andere Oxydationsmittel wirken ebenso. So stören Ferrisalze den Nachweis, da sie ebenfalls die Jodausscheidung bewirken. Versetzt man aber die Lösung mit einem Überschuß von Natriumphosphat, so wird die oxydierende Wirkung des Ferriions durch Komplexbildung aufgehoben, so daß nun mit der Jodreaktion noch Bruchteile einer *mg* salpetriger Säure neben einem großen Überschuß von Ferriion nachgewiesen werden können<sup>1)</sup>.

**7. Ferrosalze** reduzieren Nitrite in schwach saurer Lösung zu Stickoxyd, welches mit dem überschüssigen Ferrosalz intensiv braune Additionsverbindungen  $(FeSO_4)_x(NO)_y$  bildet, die für den Nachweis der salpetrigen Säure charakteristisch sind.

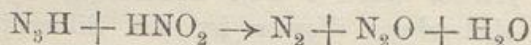
Zur Ausführung der Reaktion bereitet man sich eine konzentrierte Ferrosulfatlösung, säuert schwach an und überschichtet sorgfältig mit der zu prüfenden Nitritlösung, wobei an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten die dunkelbraune Färbung zum Vorschein kommt (Unterschied von Salpetersäure).

Die Salpetersäure gibt die Reaktion nur auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure.

**8. Kaliumpermanganat** wird in der Wärme (ca. 40°C) von salpetriger Säure in saurer Lösung entfärbt, wobei die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert wird:

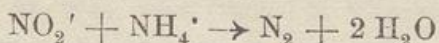


**9. Natriumazid** zersetzt bei Gegenwart von Essigsäure die salpetrige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxydul:



Die Probe wird so ausgeführt, daß man eine neutrale oder schwach alkalische Nitritlösung mit einem Überschuß an Natriumazid versetzt und mit Essigsäure schwach ansäuert, wobei die salpetrige Säure quantitativ zerstört wird.

**10. Ammoniumsulfat** zerstört beim Kochen das Nitrition unter Entwicklung von Stickstoff:

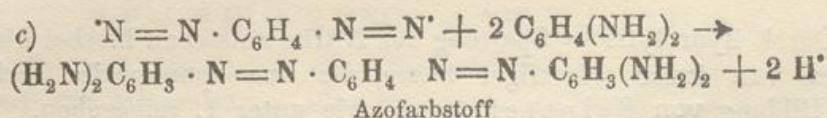


<sup>1)</sup> Im selben Sinne wie Phosphat wirkt auch Fluorid.









Die Mischung der beiden Azofarbstoffe *c* und *b* stellt das Bismarckbraun dar.

Als Reagens verwendet man eine frisch bereitete, schwach schwefelsaure Lösung von 0.5 g reinem m-Phenylendiamin in 100 ccm Wasser.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist  $3 \cdot 10^{-8}$ .

B)  $\alpha$ -Naphthylamin-Sulfanilsäure gibt mit der salpetrigen Säure einen roten Azofarbstoff.<sup>1)</sup>

Das Reagens wird wie folgt bereit und am besten gemischt aufbewahrt:

1. Man löst 0.5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure.
2. Man kocht 0.2 g festes  $\alpha$ -Naphthylamin mit 20 ccm Wasser, gießt die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab, versetzt sie mit 150 ccm verdünnter Essigsäure und gießt dann beide Lösungen zusammen.

Nach Reckleben, Lockemann und Eckardt<sup>2)</sup> färbt sich das Reagens am Lichte rötlich und wird durch Zinkstaub nicht wieder entfärbt, dagegen hält sich die Lösung im Dunkeln, sogar in unvollständig gefüllten Flaschen monatelang vollkommen klar und farblos.

Ausführung der Probe. Zirka 50 ccm des zu prüfenden Wassers versetzt man mit 2 ccm des obigen Reagens, rührt um und läßt 5—10 Minuten stehen, wobei die geringsten Spuren salpetriger Säure sich durch deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit zu erkennen geben.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist  $10^{-9}$ .

C)  $\beta$ -Naphthol-Natriumnaphthionat.<sup>3)</sup> Naphthylaminsulfosäure mit salpetriger Säure diazotiert und dann alkalisch mit  $\beta$ -Naphthol gekuppelt, gibt einen roten Azofarbstoff.

Man verfährt dabei wie folgt:

- 1) 2 gr 1.4-naphthylaminsulfosaures Natrium und 1 gr  $\beta$ -Naphthol werden in 100 ccm Wasser gelöst, gut durchgeschüttelt und nach dem Abfiltrieren in einer braunen Flasche aufbewahrt.
- 2) Ausführung der Probe: 10 ccm der zu untersuchenden Lösung wird mit 10 Tropfen des obigen Naphtholreagens und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und umgeschüttelt. Nach der

<sup>1)</sup> P. Grieb. B. 12, 427 (1879), M. L. v. Ilosvay, Bull. chim. [3] 2, 347 (1889), G. Lunge Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 666.

<sup>2)</sup> Z. f. anal. Chem. 46, 684 (1907).

<sup>3)</sup> Vgl. E. Riegler, Z. f. anal. Chem. 35, 677 (1886); ebenda 36, 306, 377, 665 (1897).



vorsichtigen Übersichtung dieser Lösung mit etwa 20 Tropfen Ammoniak tritt an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein roter Ring auf und beim Umschütteln erscheint die ganze Flüssigkeit rosa bis rot. Da die verdünnten Lösungen des Reagens veilchenblau fluoreszieren, muß man die Farbe in durchfallendem Lichte beobachten. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist nach Riegler  $10^{-8}$ .

**12. Diphenylamin**, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wird durch salpetrige Säure intensiv blau gefärbt. Salpetersäure und andere oxydierende Substanzen wie Selenensäure, Chlorsäure, Ferri-chlorid etc. geben dieselbe Reaktion (vgl. Salpetersäure).

**13. Brucin**, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gibt nach G. Lunge und A. Lwoff,<sup>1)</sup> keine Rotfärbung mit Nitrose.

Trockenes, mehrmals umkristallisiertes Silbernitrit mit einem Silbergehalt von 70.05% (Theorie = 70.09) gab, mit Brucinreagens in Kohlensäureatmosphäre übergossen, eine schwache, aber immerhin deutliche Salpetersäurereaktion, weil das Silbernitrit jedenfalls noch meßbare Spuren Silbernitrat enthielt. Als aber 15 mg desselben Silbernitrits in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge NaCl versetzt und auf ein Liter verdünnt wurden, entstand eine Natriumnitritlösung, wovon 1 ccm tropfenweise, unter beständigem Umrühren zu ca. 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure gesetzt, eine Nitrose lieferte, welche mit einem Tropfen Brucinreagens keine Spur von Rotfärbung zeigte. Setzte man aber dieser Lösung eine Spur Salpetersäure zu, so trat deutliche Rotfärbung ein.

Das Brucin ist also, bei Gegenwart von salpetriger Säure, ein Reagens auf Salpetersäure.

Über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Hydrazin vgl. S. 80, zu Hydroxylamin vgl. S. 76 und zu Harnstoff vgl. S. 406.

### Schwefelwasserstoffsäure $H_2S$ .

**Vorkommen.** Der Schwefelwasserstoff findet sich in den Exhalationen von Vulkanen und in vielen Mineralquellen (Schwefelwässer). Er entsteht bei der Fäulnis<sup>2)</sup> von schwefelhaltigen organischen Substanzen und bei der Hydrolyse von schwefelhaltigen Eiweißkörpern.

Im Laboratorium stellt man ihn her durch Zersetzen von Sulfiden (meistens Schwefeleisen, wegen seiner Billigkeit und Beständigkeit) mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure.

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chem. 1894, 345.

<sup>2)</sup> Über die Reduktion von Sulfaten zu Schwefelwasserstoff durch Schwefelbakterien vgl. B. M. Duggeli, Die Schwefelbakterien. Neujahrsblatt der Naturf.-Ges., Zürich (1919).



**Eigenschaften.** Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas. Es ist löslich in Wasser: 1 Volumen Wasser löst sein zwei- bis dreifaches Volumen Schwefelwasserstoff, eine gesättigte Schwefelwasserstofflösung (bei 25° C) ist etwa 0·1 molar, an H<sub>2</sub>S, während sie bei 90° C noch zirka 0·01 molar ist.

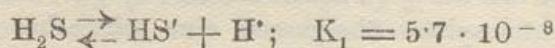
Bei längerem Stehen wird der Schwefelwasserstoff durch den Luftsauerstoff oxydiert, wobei Schwefel abgeschieden wird, der die Lösung trübt:



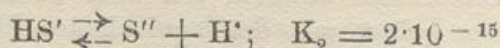
Schwefelwasserstoff brennt an der Luft mit bläulicher Flamme, wobei Wasser und Schwefeldioxyd entsteht:



Die Schwefelwasserstoffsäure ist eine sehr schwache, zweibasische Säure. Sie dissoziiert nach:



und nur sehr wenig nach:

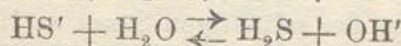


Die Schwefelwasserstoffsäure ist also etwas schwächer als die Kohlensäure.

Die löslichen Sulfide sind in wässriger Lösung weitgehend elektrolitisch dissoziiert. Das primär gebildete Sulfidion S'' ist in mäßig alkalischer Lösung nicht beständig, sondern reagiert mit Wasser hydrolytisch unter Bildung folgender Gleichgewichte:



und



In Schwefelammonium können wir entsprechend diesen Gleichgewichten als charakteristisches Ion HS' annehmen, in Alkalisulfidlösungen HS' + OH'. Erst in ganz stark alkalischer Lösung wird merklich das Ion S'' gebildet.

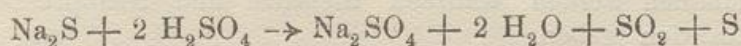
**Löslichkeitsverhältnisse der Sulfide.** Die Sulfide der Alkalien sind leicht löslich. Die wichtigsten schwer löslichen Sulfide bilden die Schwermetallkationen. Viele derselben, besonders die dunkel gefärbten Sulfide der Eisen- und Platinmetalle zeigen ausgesprochene Alterungserscheinungen, d.h. das gefällte Sulfid vermindert seine Löslichkeit beim Stehen auf Grund von Polymerisationsvorgängen. Je nach der Bildungsweise der Sulfide ist daher ihre Löslichkeit außerordentlich verschieden. In wässriger Lösung werden die schwerst löslichen Sulfide von den positivsten Schwermetallen gebildet. Durch oxydative Behandlung, z. B. mit Königswasser, werden alle Sulfide gelöst.



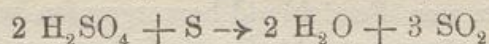
### Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** zersetzt die wasserlöslichen und auch viele wasserunlösliche Sulfide unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

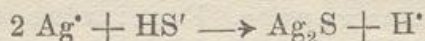
2. **Konzentrierte Schwefelsäure** zersetzt alle Sulfide in der Wärme unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel:



Aber auch der Schwefel geht durch längeres Erhitzen mit der Schwefelsäure schließlich ganz in Schwefeldioxyd über:



3. **Silbernitrat** erzeugt eine schwarze Fällung von Schwefelsilber:



In verdünnter, kalter Salpetersäure löst sich das Schwefelsilber nicht, wohl aber beim Kochen.

4. **Bariumchlorid** erzeugt keine Fällung.

5. **Bleisalze** erzeugen eine schwarze Fällung von Bleisulfid. Aus schwer löslichen Sulfiden wird der Schwefelwasserstoff mit verdünnter Salzsäure beim Erhitzen freigesetzt, wenn man zugleich mit einem unedlen Metall (Zn, Cd oder Sn, am besten in Form eines groben Pulvers) das Schwermetallion des Sulfids reduziert.

So wird z. B. beim Erhitzen von Zinnober ( $\text{HgS}$ ) in verdünnter Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinkgries der Schwefelwasserstoff leicht in Freiheit gesetzt, während das Quecksilber zu Metall reduziert wird. Man prüft die entweichenden Dämpfe mit Bleiacetatpapier.

Wird die Zersetzung mit Schwefelsäure ausgeführt, so muß die Konzentration unter 4n bleiben, weil sonst durch das vorhandene Zink kleine Mengen Schwefelwasserstoff aus der Schwefelsäure gebildet werden.

6. **Nitroprussidnatrium**  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wird durch Alkali- und Ammonsulfid intensiv violett gefärbt. Wirksam hierbei sind die Ionen  $\text{HS}^-$ , während freier Schwefelwasserstoff die Färbung nicht gibt. Diese Reaktion ist weniger empfindlich als die Bildung von Bleisulfid.

7. **Methylenblau**. Diese von Emil Fischer<sup>1)</sup> empfohlene Reaktion ist die empfindlichste aller Schwefelwasserstoffreaktionen. Sie eignet sich vorzüglich, um Spuren von Schwefelwasserstoff in Mineralwässern nachzuweisen, wenn alle anderen Reaktionen versagen.

<sup>1)</sup> B. 16, 2234 (1886).



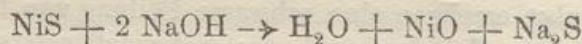
Die auf Schwefelwasserstoff zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit  $\frac{1}{10}$  ihres Volums an konzentrierter Salzsäure, fügt eine schwache Messerspitze voll Dimethylparaphenyldiaminsulfat ( $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ) hinzu, rührt um bis zur Lösung und setzt dann 1 bis 2 Tropfen einer verdünnten Ferrichloridlösung zu.<sup>1)</sup>

Bei Anwesenheit von nur 0.0182 mg Schwefelwasserstoff im Liter konnte nach halbstündigem Stehen die Blaufärbung deutlich wahrgenommen werden, während Bleisalze und Nitroprussidnatrium keine Reaktion gaben.

Ist zu wenig Salzsäure zugegen, so entsteht eine Rotfärbung, welche durch Dimethylphenyldiamin in schwach saurer Lösung auf Zusatz von Ferrichlorid hervorgerufen wird. Bei Gegenwart von viel Salzsäure entsteht die Rotfärbung nicht.

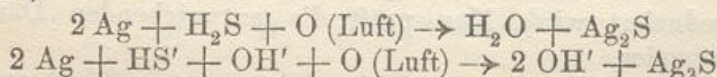
8. Oxydationsmittel wie Halogene, Salpetersäure, Chromate, Permanganate, Ferrisalze u. a. m. zersetzen den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.

Um in unlöslichen Sulfiden den Schwefel nachzuweisen, schmilzt man sie mit etwas Ätznatron (auf einem Porzellantiegeldeckel), wobei man lösliches Natriumsulfid erhält:



Nebenbei bildet sich stets Sulfat, aber es entsteht immer so viel Alkalisulfid, daß man mit dem wässerigen Auszug der Schmelze alle obigen Reaktionen ausführen kann.

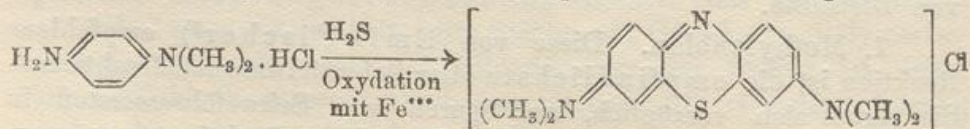
9. Metallisches Silber wird sowohl durch freien Schwefelwasserstoff als auch durch lösliche Sulfide geschwärzt (Heparreaktion):



Fehlt Sauerstoff oder Wasser, so findet keine Sulfidbildung statt. Ein Silberblech, das 14 Stunden in einem schwefelwasserstoffhaltigen Säuerling hängen blieb, war vollkommen blank und zeigte nicht einmal die Spur einer Bräunung; dagegen lief dasselbe nach kurzem Verweilen an der Luft braun an.

Vollkommen trockener Schwefelwasserstoff wirkt auch bei

<sup>1)</sup> Die Bildung des Methylenblaus erfolgt nach der Gleichung:



Der in [] Klammern geschriebene Komplex ist mit seinem doppelt gebundenen Methylstickstoff ein positives Kation gegenüber dem außer der Klammer stehenden negativen Chlorion.



Gegenwart von trockenem Sauerstoff bei gewöhnlichen Temperaturen nur langsam auf Silber ein, momentan dagegen, wenn eine Spur Wasser zugegen ist.

### Verhalten der Sulfide beim Erhitzen.

Die meisten Sulfide bleiben, wenn sie bei Luftabschluß erhitzt werden, unverändert; Arsen- und Quecksilbersulfid sublimieren.

Die Polysulfide spalten Schwefel ab, der sublimiert. Platin- und Goldsulfid spalten Schwefel ab und hinterlassen Metall. Bei Luftzutritt erhitzt, entwickeln alle Sulfide Schwefeldioxyd, leicht am Geruch zu erkennen.

Der Nachweis von Schwefel in Nichteлектроlyten geschieht meistens durch Erhitzen der Substanz im Glasrohr mit metallischem Natrium (vgl. Seite 295) und Prüfen des wässerigen Auszugs der Schmelze mittels Nitroprussidnatrium (vgl. Seite 341) oder man säuert den Glührückstand mit verdünnter Salzsäure an und prüft das entweichende Gas mittels Bleiacetatpapier auf Schwefelwasserstoff.

Sehr sicher ist folgender Nachweis des Schwefels. Man führt denselben in Schwefelsäure über, deren Anwesenheit man mittels Bariumchlorid in saurer Lösung konstatiert. Die Überführung des Schwefels in Schwefelsäure geschieht am sichersten nach der Methode von Carius durch Erhitzen der Probe mit konzentrierter Salpetersäure unter Druck im Rohr oder aber, bei schwerflüchtigen, schwefelarmen Substanzen, durch Schmelzen mit Natriumperoxyd im Nickeltiegel. Da aber häufig diese Oxydation explosionsartig erfolgt, so wendet man das Natriumperoxyd nicht in reinem Zustand an, sondern vermischt mit Natrium-Kaliumkarbonat, wodurch die Verbrennung weniger heftig, aber doch vollständig vor sich geht. Man mischt 1 Teil der Substanz (0.1—5 g je nach dem Schwefelgehalt) mit 10 Teilen Natrium-Kaliumkarbonat und 3 Teilen Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel, der von einer durchlochten, schiefgestellten Asbestscheibe<sup>1)</sup> getragen wird und schmilzt 5—10 Minuten. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und prüft mit Bariumchlorid auf Schwefelsäure.

### Schwefel S. At.-Gew. = 32.06.

	Dichte	Atomvolumen	Schmelzpunkt	Siedepunkt
rhombisch	2.07	15.3	112.8°	444°
monoklin	1.96	16.3	119°	444°
amorph	1.92	16.3	—	444°

<sup>1)</sup> Um die schwefelhaltigen Flammengase fernzuhalten.



Ordnungszahl 16; Umwandlungspunkt  $S_{\text{rhomb.}}/S_{\text{monokl.}} \quad 95^\circ$ ;

Wertigkeit 2, 4, 6; Normalpotential  $S_{\text{fest}}/S'' = \text{ca.} - 0.55$ .

Vorkommen. Wird im freien Zustand aus vulkanischen Exhalationen abgeschieden, ebenso findet man ihn in der Nähe von Schwefelquellen als Oxydationsprodukt des Schwefelwasserstoffs. In der Hauptmenge findet er sich in der Natur gebunden als Sulfat und Sulfid.

Der kristallisierte Schwefel zeigt einen Umwandlungspunkt: bis zu  $95^\circ$  ist die rhombische Modifikation stabil, über dieser Temperatur die monokline. Während die kristallisierten Formen des Schwefels in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich sind (ca. 30 g Schwefel in 100 g der gesättigten Lösung), ist der amorphe Schwefel infolge Polymerisation in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die im Handel vorkommenden Schwefelblumen bestehen aus einem Gemisch von kristallinem und amorphem Schwefel, und sind daher in Schwefelkohlenstoff nur teilweise löslich.

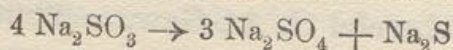
Häufig wird im Gang der Analyse durch Oxydation von Schwefelwasserstoff der Schwefel in fein verteiltem Zustand als weiße Schwefelmilch erhalten: durch Zersetzung des Thiosulfat erhält man Schwefelmilch von gelber Farbe. Aus solchen hoch dispersen Lösungen kann der Schwefel nicht mit Schwefelkohlenstoff extrahiert werden; oft kann er durch Zusatz von Salzen, oder durch Kochen ausgesalzt werden, die vollständige Koagulation tritt aber meist erst beim Eindampfen ein.

Durch Kochen mit Königswasser oxydiert sich aller Schwefel langsam zu Sulfat.

An der Luft verbrennt der Schwefel mit blauer Flamme zu  $\text{SO}_2$ , das vierwertig positiven Schwefel enthält. In Gegenwart von Katalysatoren ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Pt etc.) geht die Oxydation leicht weiter bis zur sechswertig positiven Stufe, die im  $\text{SO}_3$  erreicht ist.

Mit Metallen reagiert der Schwefel zum Teil sehr energisch beim Erhitzen unter Bildung von Sulfiden. Auch der Schwefelwasserstoff bildet sich leicht aus Wasserstoffgas und Schwefeldampf bei gelindem Erhitzen. Der Sulfidschwefel ist zweifach negativ.

Während Alkalisulfite beim Glühen in Sulfid und Sulfat zerfallen:



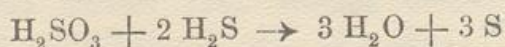
sind andererseits die Sauerstoffsäuren des Schwefels neben Schwefelwasserstoff nicht beständig. Schwefelwasserstoff wird von konzentrierter Schwefelsäure zu Schwefel und Dioxyd oxydiert:



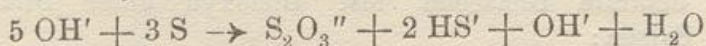
<sup>1)</sup> Schwefelwasserstoffgas darf also nicht mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden.



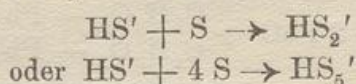
Sowie das Schwefeldioxyd feucht wird, reagiert es weiter mit Schwefelwasserstoff nach:



In Wasser ist der Schwefel unlöslich, dagegen löst er sich in heißem Alkalihydroxyd unter Bildung von Thiosulfat und Sulfid:



In Alkalisulfiden löst sich der Schwefel in der Wärme unter Bildung von Polysulfiden:

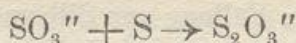


Es entstehen je nach den Bedingungen gelb gefärbte Polysulfide von verschiedenem Schwefelgehalt. Die höheren Sulfide zersetzen sich beim Stehen wieder, unter Abscheidung von Schwefel. Analog zu den Verhältnissen bei den Sulfiden (siehe S. 340) wollen wir die charakteristischen Ionen für Ammondisulfid  $\text{HS}_2'$  und für Natriumdisulfid  $\text{HS}_2' + \text{OH}'$  annehmen. Das Ion  $\text{S}_2''$  ist nur in stark alkalischer Lösung anzunehmen.

Die diesen Salzen zugrunde liegenden Säuren sind:

Hydrodisulfid  $\text{H}_2\text{S}_2$  bewegliche blaßgelbe Flüssigkeit, siedet bei  $75^\circ$ , spezifisches Gewicht 1.37. Wird hergestellt aus Polysulfid mit großem  $\text{HCl}$ -Überschuß. Daneben entsteht das Hydrotrisulfid,  $\text{H}_2\text{S}_3$ , Schmelzpunkt  $-53^\circ$ . Durch Erwärmen, Licht oder Spuren Alkali erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von amorphem Schwefel und Bildung von Schwefelwasserstoff.

Auch in Alkalisulfiten ist der Schwefel unter Bildung von Thiosulfat löslich:



### Essigsäure $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Die Essigsäure findet sich in manchen Pflanzensäften, teils frei, teils als Kalium- oder Calciumsalz.

Sie entsteht durch trockene Destillation von Holz und durch Oxydation von Alkohol.

Die wasserfreie Essigsäure (auch Eisessig genannt) erstarrt unterhalb  $+16.5^\circ \text{C}$  zu farblosen glänzenden Blättchen. Sie riecht stechend, ähnlich dem Schwefeldioxyd, und ist mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Siedepunkt  $= 118^\circ \text{C}$ .

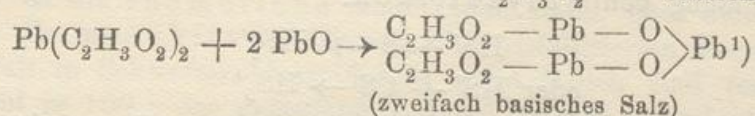
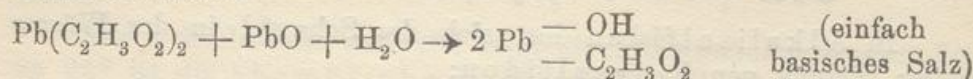
Die Essigsäure ist eine schwache einbasische Säure; ihre Dissoziationskonstante beträgt bei  $18^\circ \text{C}$   $1.8 \cdot 10^{-5}$ ; ihre Alkalisalze



reagieren eben phenolphthaleinalkalisch. Die meisten ihrer Salze, Acetate genannt, sind in Wasser löslich. Schwer löslich in Wasser ist das Silbersalz.

Die wichtigsten Salze des Handels sind das Natriumacetat und das Bleiacetat (Bleizucker)  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

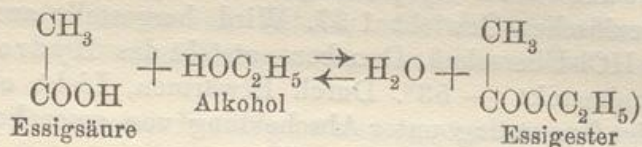
Das neutrale Bleiacetat löst Bleioxyd unter Bildung von basischen Salzen:



### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumacetat:

1. Verdünnte Schwefelsäure setzt die Essigsäure aus ihren Salzen frei; sie verflüchtigt sich leicht und wird am Geruch erkannt.
2. Konzentrierte Schwefelsäure setzt die Essigsäure ebenfalls in Freiheit. Fügt man gleichzeitig etwas Alkohol hinzu und erwärmt, so bildet sich Essigäther:



leicht an dem angenehmen, obstartigen Geruch zu erkennen.

3. Silbernitrat erzeugt in mäßig konzentrierten Acetatlösungen eine weiße kristallinische Fällung von Silberacetat. (100 Teile Wasser bei 20° C lösen 1.04 Teile und bei 80° C 2.52 Teile Silberacetat.)

4. Ferrichlorid färbt neutrale Acetatlösungen intensiv rotbraun durch Bildung des komplexen Hexaaceto-triferri-kations  $\left[ \text{Fe}_3 \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right]^+$ .<sup>2)</sup> Durch Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich alles Eisen als basisches Acetat ab (vgl. S. 142).

<sup>1)</sup> Die löslichen basischen Bleiacetate, ebenso das neutrale Bleiacetat, werden aus ihren wässrigen Lösungen durch Kohlensäure als Karbonat gefällt und daher kommt es, daß man, beim Lösen dieser Salze in destilliertem Wasser, fast immer trübe Lösungen erhält, weil das destillierte Wasser sehr häufig kohlensäurehaltig ist. Fügt man einige Tropfen Essigsäure zu der trüben Lösung, so löst sich der Niederschlag sofort auf und die Lösung wird klar.

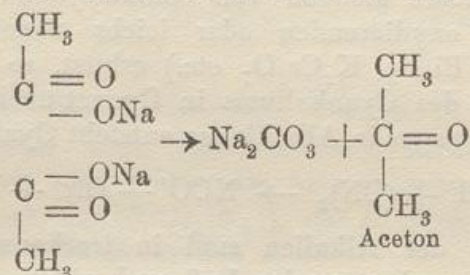
<sup>2)</sup> Vgl. R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen. Stuttgart 1924, S. 395.



### Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Acetate werden beim Glühen zersetzt, unter Hinterlassung von Karbonat, Oxyd oder Metall und Kohlenstoff und Entwicklung von brennbaren Dämpfen und Gasen.

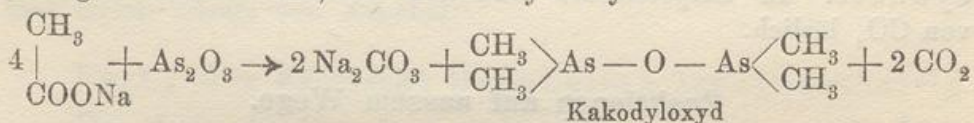
Alkaliacetate zerfallen in Karbonat und Aceton:



Über den Nachweis des Acetons siehe L. Rosenthaler. Der Nachweis organischer Verbindungen. Stuttgart 1923, S. 161.

Die Acetate der Erden und alkalischen Erden hinterlassen stets Oxyd, die Acetate der edlen Metalle Metall.

**Kakodylreaktion.** Erhitzt man ein trockenes Acetat (am besten ein Alkaliacetat) mit Arsentrioxyd, so entsteht ein höchst widrig riechendes Gas, das Kakodyloxyd:



Trotz der Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sie doch nicht zuverlässig, weil andere organische Säuren, wie Butter- und Valeriansäure, ähnliche Reaktionen geben.

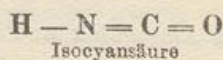
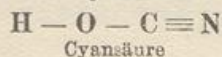
### Cyansäure HOCN, HNCO.<sup>1)</sup>

Diese höchst unbeständige Säure erhält man durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure (HCNO)<sub>3</sub> als farblose, äußerst stechend riechende Flüssigkeit, die in wässriger Lösung sofort in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:



und diese vereinigen sich unter Bildung von Monoammoniumkarbonat:

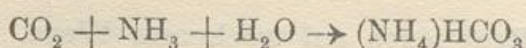
<sup>1)</sup> Für die Cyansäure kommen folgende zwei Formeln in Betracht:



Jede der beiden Formeln vermag einen Teil der Umsetzungen der Cyansäure zu erklären. Wahrscheinlich besteht die flüssige Cyansäure aus einem Gemisch der beiden Isomeren.

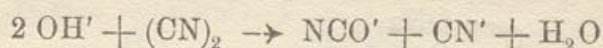
<sup>2)</sup> Zunächst addiert die Cyansäure Wasser und geht über in die sehr unbeständige Carbaminsäure:





Die Salze der Cyansäure, die Cyanate, sind viel beständiger und werden durch Oxydation der Cyanide erhalten.

Durch bloßes Schmelzen von Cyankalium an der Luft entstehen schon meßbare Mengen von Kaliumcyanat. Wird aber das Cyankalium mit oxydierenden oder leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  etc.) erhitzt, so gelingt es leicht, die Gesamtmenge des Cyankaliums in Cyanat überzuführen. Durch Einleiten von Dicyngas in Alkalilauge entsteht Cyanat neben Cyanid:



Die Cyanate der Alkalien sind in trockenem Zustand recht beständig, zerfließen aber an der Luft und gehen, unter Mitwirkung des Wassers, allmählich in Monoalkalikarbonat und Ammoniak über:

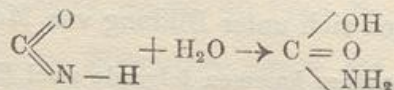


Löslichkeitsverhältnisse der Cyanate. Die Cyanate der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser. Unlöslich in Wasser sind Silber-, Merkuro-, Blei- und Kupfercyanate. In Salpetersäure sind alle Cyanate unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  löslich.

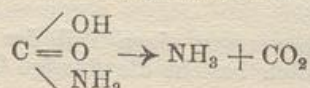
### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine frisch bereitete kalte Lösung von Kaliumcyanat.

1. Verdünnte Schwefelsäure setzt die Cyansäure sofort in Freiheit; diese zerfällt aber, wie oben angegeben, sofort in Kohlensäure und Ammoniak. Es findet daher eine starke Kohlendioxydentwicklung statt. Das entweichende Kohlendioxyd reißt stets kleine Mengen unzersetzter Cyansäure mit sich, erkennbar an dem äußerst stechenden Geruch. Nach der Zersetzung enthält die Lösung Ammonsulfat, erkennbar daran, daß sich beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak entwickelt.



die sofort in Ammoniak und Kohlendioxyd zerfällt:

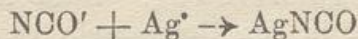


Ganz anders verhält sich die isomere Knalisäure ( $\text{C} = \text{N} - \text{OH}$ ), die in Hydroxylamin und in Ameisensäure zerfällt:  $\text{C} = \text{NOH} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{OH}$ .



2. Konzentrierte Schwefelsäure verhält sich ähnlich.

3. Silbernitrat erzeugt eine weiße käsige Fällung von Silbercyanat:

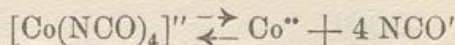


löslich in Ammoniak und Salpetersäure (Unterschied von Cyansilber).

4. Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

5. Kobaltacetat wird durch Kaliumcyanatlösungen lasurblau gefärbt. Es bildet sich hierbei das von Blomstrand entdeckte Kobaltokaliumcyanat  $[\text{Co}(\text{NCO})_4]\text{K}_2$ <sup>1)</sup>, das in dunkelazurblauen tetragonalen Kristallen erhalten werden kann.

Die blaue Verbindung löst sich leicht in Wasser mit blauer Farbe. Bei Anwendung von viel Wasser verschwindet die blaue Farbe, weil das Komplexion in seine Bestandteile zerfällt.



Fügt man zu der farblos gewordenen Lösung noch mehr Kaliumcyanat, so tritt die blaue Farbe wieder auf. Dasselbe erreicht man durch Zusatz von Alkohol.

Fast jedes käufliche Cyankalium ist cyanathaltig.

Um darin die Cyansäure nachzuweisen, muß zuerst die Blausäure verjagt werden, weil die Kobaltreaktion bei ihrer Gegenwart ganz aufgehoben werden kann.

Man verfährt hiebei nach E. A. Schneider<sup>2)</sup> wie folgt:

Man löst ca. 3—5 g des zu prüfenden Cyankaliums in 30 bzw. 50 ccm kalten Wassers und leitet 1—1½ Stunden Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit; die Blausäure wird vertrieben.

Das Kaliumcyanat wird nicht merklich angegriffen.

Man versetzt nur 1 ccm der Flüssigkeit mit 25 ccm absolutem Alkohol (um das Kaliumkarbonat auszufällen) und filtriert. Das alkoholische Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Essigsäure und hierauf mit einigen Tropfen alkoholischer Kobaltacetatlösung.

Enthält das angewandte Cyankalium 0.5% Kaliumcyanat, so ist die Blaufärbung deutlich zu erkennen.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Journal für praktische Chemie [2], 3, 206.

<sup>2)</sup> B. B. 1895, S. 1540.

<sup>3)</sup> Versuche, die in diesem Laboratorium von P. Rieder ausgeführt wurden, bestätigten Schneiders Angaben. Zu bemerken ist, daß die Rhodanate der Alkalien dieselbe Reaktion geben (vgl. Seite 179 und 327).



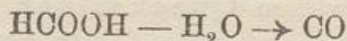




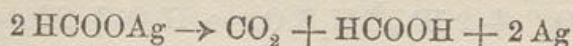
### Reaktionen.

1. Verdünnte Schwefelsäure setzt aus Formiaten die Ameisensäure in Freiheit, erkennbar an dem stechenden Geruch.

2. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt alle Formiate unter Entwicklung von Kohlenoxyd, brennbar mit blauer Flamme:

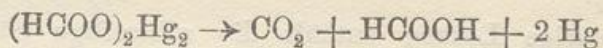


3. Silbernitrat erzeugt in konzentrierter Lösung eine weiße kristallinische Fällung von Silberformiat, das beim Erwärmen metallisches Silber abscheidet:

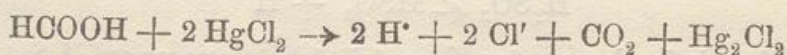


Bei Gegenwart von Ammoniak findet keine Silberabscheidung statt.

4. Mercuronitrat erzeugt eine weiße Fällung von Mercurioformiat, das in der Wärme metallisches Quecksilber abscheidet:



5. Mercurichlorid erzeugt in den verdünntesten Lösungen eine Fällung von Mercurchlorid:



Anwesenheit von viel HCl oder Alkalichlorid verhindert die Reaktion.

6. Fehlingsche Lösung wird durch Ameisensäure nicht reduziert, wohl aber langsam durch Kohlenoxyd, das Anhydrid der Ameisensäure.

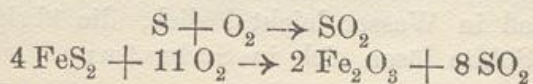
### Gruppe III.

Silbernitrat erzeugt weiße, in Salpetersäure lösliche Fällungen.

Bariumchlorid ebenso.

### Schweflige Säure $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

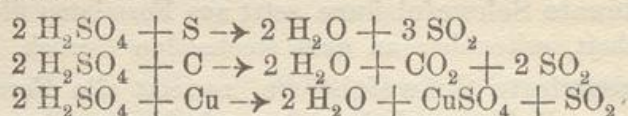
Vorkommen und Bildung. Schwefeldioxyd ( $\text{SO}_2$ ), das Anhydrid der schwefligen Säure, findet sich in den Exhalationen tätiger Vulkane; es entsteht durch Verbrennung von Schwefel oder Sulfiden an der Luft:



oder bei der Reduktion der Schwefelsäure durch Erhitzen mit

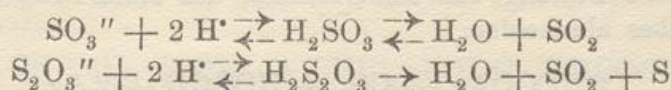


Schwefel, Sulfiden, Kohle, organischen Substanzen und Metallen:



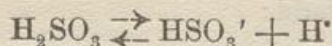
Wie das Kupfer wirken Quecksilber, Silber, Zinn etc.

Auch durch Zersetzung von Sulfiten und Thiosulfaten mit stärkeren Säuren wird Schwefeldioxyd entwickelt:

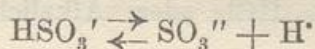


Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas von stechendem Geruche, leicht löslich in Wasser und Alkohol: 1 Vol. Wasser von 15° C löst 43·56 Vol. SO<sub>2</sub> und 1 Vol. Alkohol von 15° C löst 116 Vol. SO<sub>2</sub>.

Die wässrige Lösung enthält die schweflige Säure H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, eine mittelstarke zweibasische Säure, die deutlich in zwei Stufen dissoziiert nach:



mit der Dissoziationskonstanten  $K_1 = 1 \cdot 7 \cdot 10^{-2}$  (bezogen auf H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) und



mit der Dissoziationskonstanten  $K_2 = 5 \cdot 10^{-6}$ .

Versucht man aus der wässrigen Lösung die Säure zu isolieren, so zerfällt sie stets in Wasser und Schwefeldioxyd. Wir kennen daher die freie Säure nur in wässriger Lösung. Durch Neutralisation dieser mit Alkalihydroxyden oder Karbonaten erhält man die verhältnismäßig beständigen Salze der schwefligen Säure, die Sulfite. In Lösung gehen die Sulfite allmählich durch Oxydation in Sulfat über.

Kleine Mengen von Zinnchlorür hemmen die Oxydation<sup>1)</sup>.

Das Sulfition hat die Fähigkeit mit einer Reihe von Schwermetallkationen Komplexe zu bilden. Besonders ausgesprochen zeigt sich diese Tendenz gegenüber dem Gold und den Platinmetallen. Man kennt jedoch auch Sulfitkomplexe des Quecksilbers, des Silbers, des einwertigen Kupfers und des Kobalts.

Löslichkeitsverhältnisse der Sulfite: Die Sulfite der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die übrigen schwer- bis unlöslich; alle Sulfite lösen sich in Salzsäure.

<sup>1)</sup> Vgl. E. Berl, Chem. Ztg. 45, 693 (1921).

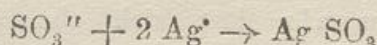


### Reaktionen auf nassem Wege.

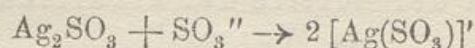
1. **Verdünnte Schwefelsäure** entwickelt in der Kälte aus allen Sulfiten Schwefeldioxyd, erkennbar am Geruch.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** wirkt wie die verdünnte Säure, nur viel energischer.

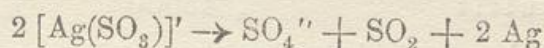
3. **Silbernitrat** erzeugt in neutralen Sulfitlösungen sowie in wässrigen Lösungen von Schwefeldioxyd eine weiße kristallinische Fällung von Silbersulfit:



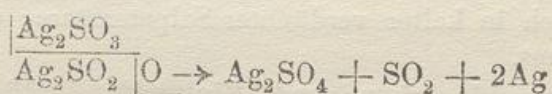
löslich im Überschuß des Alkalisulfits unter Bildung von komplexem Silberalkalisulfit:



Durch Kochen dieser Lösung wird das Silber als graues Metall abgeschieden:

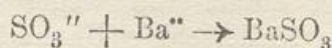


Kocht man den in Wasser suspendierten Niederschlag von Silbersulfit, so wird die Hälfte des Silbers als Metall ausgeschieden, während der Rest als Sulfat in Lösung geht:

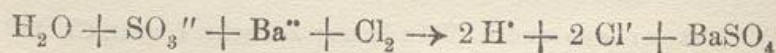


Auch in Ammoniak und Salpetersäure löst sich das Silbersulfit.

4. **Bariumchlorid** erzeugt in einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure keine Fällung, dagegen in neutralen Sulfitlösungen einen weißen Niederschlag von Bariumsulfit:



leicht löslich in verdünnter, kalter Salpetersäure. Beim Kochen bildet sich allmählich Bariumsulfat, das sich abscheidet. Da die Sulfiten in wässriger Lösung allmählich in Sulfate übergehen, so finden wir oft die Handelssalze sulfathaltig. In diesem Falle enthält der durch Bariumchlorid erzeugte Niederschlag Bariumsulfat und ist daher in verdünnter Salz- oder Salpetersäure nicht vollständig löslich. Filtriert man aber das Bariumsulfat ab und versetzt das Filtrat mit Chlor- oder Bromwasser, so entsteht bei Anwesenheit von schwefliger Säure eine starke, weiße Fällung von Bariumsulfat:

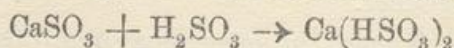




5. Strontium- und Calciumsalze verhalten sich ähnlich.

Die Sulfite der alkalischen Erden unterscheiden sich voneinander durch ihre Löslichkeit in schwefliger Säure und in Wasser.

Das Calciumsalz löst sich leicht in überschüssiger schwefliger Säure unter Bildung von Monocalciumsulfid



Beim Kochen dieser Lösung entweicht Schwefeldioxyd und Calciumsulfid fällt wieder aus.

Das Strontiumsalz löst sich ebenfalls in schwefliger Säure, nur viel schwerer; das Bariumsalz ist so gut wie unlöslich.

Löslichkeit der Sulfite der alkalischen Erden in Wasser:<sup>1)</sup>

1 T. Calciumsulfid	löst sich in	800 T. Wasser bei 18° C
1 „ Strontiumsulfid	„ „ „	30000 „ „ „ „
1 „ Bariumsulfid	„ „ „	46000 „ „ „ „

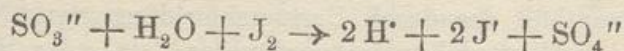
Von der Schwerlöslichkeit des Strontiumsulfids machen wir Gebrauch zur Nachweisung der schwefligen Säure bei Anwesenheit der Thioschwefelsäure (siehe diese).

6. Bleisalze fallen weißes Bleisulfid, sehr schwer löslich in Wasser, löslich in kalter verdünnter Salpetersäure; durch Kochen fällt Bleisulfat aus.

7. Nitroprussidnatrium und Zinksulfat (Bödekes Reaktion<sup>2)</sup>). Versetzt man eine neutrale Sulfidlösung mit einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium, so entsteht eine schwach rosenrote Färbung. Fügt man aber viel Zinksulfat hinzu, so wird die Färbung deutlich rot. Empfindlicher noch gestaltet sich die Reaktion nach Zusatz von wenig Ferrocyankalium. Es entsteht hierbei ein roter Niederschlag (Unterschied von Thioschwefelsäure). Diese Reaktion, obwohl sehr empfindlich, ist nicht so sicher wie die Fällung mit Strontiumchlorid.

Die schweflige Säure ist ein starkes Reduktionsmittel:

8. Jodlösungen werden durch die schweflige Säure entfärbt:



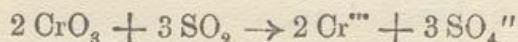
9. Kaliumpermanganat wird in saurer Lösung ebenfalls entfärbt. Es bilden sich dabei Schwefelsäure und Dithionsäure in wechselnden Mengen, die von der Konzentration und Temperatur abhängig sind.

<sup>1)</sup> W. Autenrieth und A. Windaus; Zeitschr. f. anal. Ch. 1898, 295.

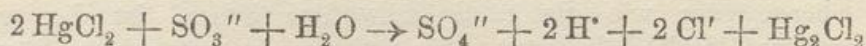
<sup>2)</sup> Chem. Industrie 1881, S. 164.



10. Chromsäure wird leicht zu grünem Chromsalz reduziert:



11. Merkurichlorid wird durch freie schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam reduziert; durch Kochen entsteht weißes Merkurochlorid:



und durch mehr schweflige Säure wird das Merkurosatz weiter zu grauem Metall reduziert. Enthält die Lösung keine freie Salzsäure und viel Natriumchlorid, so findet auch nach langem Kochen keine Fällung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  statt.

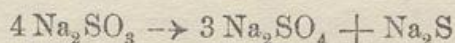
12. Merkuronitrat wird sowohl durch die freie schweflige Säure, wie durch Alkalisulfitlösungen sofort schwarz gefällt.

13. Goldlösungen werden ebenfalls zu Metall reduziert.

14. Naszierender Wasserstoff reduziert die schweflige Säure zu Schwefelwasserstoff, erkennbar am Geruche und an der Schwärzung von Bleipapier. Am besten führt man den Versuch mit Zink und verdünnter Salzsäure aus.

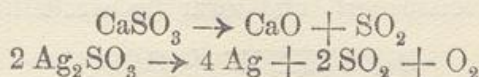
#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Sulfite der Alkalien, bei Luftabschluß erhitzt, gehen in Sulfat und Sulfid über:

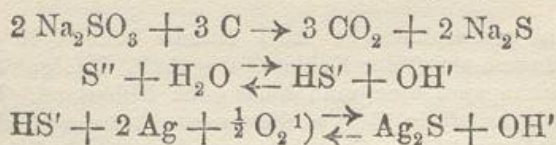


Beim Erhitzen eines Alkalisulfits im Glühröhr spielt sich diese Reaktion leicht ab, dabei entsteht kein Sublimat von Schwefel (Unterschied von Thiosulfaten). Behandelt man die Schmelze nach dem Erkalten mit Salzsäure, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff.

Die übrigen Sulfite zerfallen beim Erhitzen bei Luftabschluß in Schwefeldioxyd und Oxyd oder Metall:



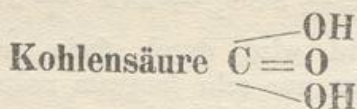
Erhitzt man irgendein Sulfit mit Soda auf der Kohle, so entsteht Natriumsulfid. Bringt man die Schmelze auf blankes Silberblech (Silbermünze) und befeuchtet mit Wasser, so schwärzt sich das Silber unter Bildung von Schwefelsilber (Heparreaktion):



<sup>1)</sup> Luftsauerstoff.



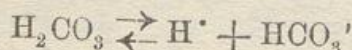
Die Heparreaktion tritt bei allen Schwefelverbindungen ein, sie zeigt daher nur Schwefel an.



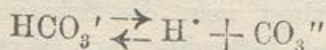
Ebensowenig wie die reine schweflige Säure, ist die reine Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) bekannt. Sie ist nur in wässriger Lösung existenzfähig und zerfällt beim Kochen der Lösung in Wasser und das Anhydrid, das als Gas entweicht. Das Anhydrid ( $\text{CO}_2$ ), das Verbrennungsprodukt der Kohle und kohlenstoffhaltiger Verbindungen, kommt sehr verbreitet in der Natur vor. Es findet sich in der atmosphärischen Luft in kleinen Mengen,<sup>1)</sup> in enormer Menge in vulkanischen Gegenden, den Erdspalten entströmend. Solche Kohlendioxyd liefernde Gasquellen („Mofetten“) finden sich in der Umgebung des Laacher Sees, in der Hundsgrotte bei Neapel, bei Sondra in Thüringen, bei Tarasp-Schuls im Engadin etc. Außerdem findet sich das Kohlendioxyd in zahllosen Mineralquellen, ferner im flüssigen Zustand in vielen quarzhaltigen, besonders älteren Gesteinen, im Quarz eingeschlossen, auch in anderen Mineralien, so in manchen Feldspaten, Augiten etc. Als Karbonat kommt die Kohlensäure in enormer Menge in der Natur vor als Kalkstein, Marmor, Aragonit, Dolomit etc.

Das Kohlendioxyd ist ein farb- und geruchloses, schwach säuerlich schmeckendes Gas vom spez. Gew. 1.52; es ist also  $1\frac{1}{2}$  mal schwerer als die Luft und kann infolgedessen von einem Gefäß in das andere gegossen werden. Von Wasser wird es verhältnismäßig leicht gelöst; 1 Volum Wasser löst bei 0° fast ein doppeltes (1.80), bei gewöhnlicher Temperatur sein gleiches Volum. Kohlendioxyd unterhält die Verbrennung nicht; eine brennende Kerze erlischt in Luft mit 8—10%  $\text{CO}_2$ .

In wässriger Lösung reagiert die Kohlensäure schwach sauer. Sie ist nur wenig dissoziiert, und zwar im wesentlichen nach:



Die zugehörige Dissoziationskonstante  $K_1$  beträgt  $3 \cdot 10^{-7}$ . Die weitere Dissoziation:



ist daneben sehr gering. Die Dissoziationskonstante  $K_2$  beträgt nur

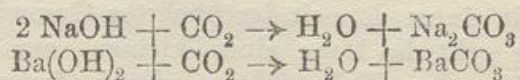
<sup>1)</sup> Die reine atmosphärische Luft enthält 0.35—0.40% Kohlendioxyd. In bewohnten Räumen steigt der Kohlensäuregehalt, infolge der Atmung und sonstiger Verbrennungsprozesse, manchmal ganz bedeutend. Bei einem Gehalt von 3 bis 4%, wie er oft in Bergwerken vorkommt, empfinden die Menschen Atmungsbeschwerden und die Grubenlampen fangen an trübe zu brennen; bei einem Gehalte von 8 bis 10% erlöschen die Lampen.



1.3.10<sup>-11</sup>. Schon kleine Mengen einer starken Säure drängen die Dissoziation der Kohlensäure vollständig zurück. Tritt hiebei eine Übersättigung der Lösung an  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ein, so zerfällt die überschüssige Kohlensäure in Wasser und Kohlendioxyd, welches letzteres entweicht.

Die Salze der Kohlensäure, die Karbonate, bilden sich:

1. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in Lösungen von Metallhydroxyden:

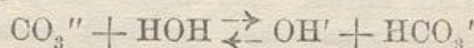


2. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf: Cyanide, Sulfide, Borate der Alkalien und alkalischen Erden.

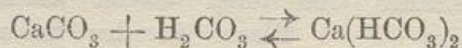
3. Durch Glühen von Salzen der organischen Säuren.

Ein Beispiel der Gewinnung von Karbonaten im großen ist die Bereitung von Pettasche durch Verbrennung von Pflanzenteilen: Holz, Schlempe (Abfälle der Rübenzuckerfabrikation, die besonders reich sind an Kalisalzen verschiedener organischer Säuren).

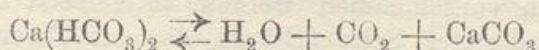
Löslichkeitsverhältnisse der Karbonate. Von den normalen Karbonaten sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, und zwar reagiert die wässrige Lösung alkalisch infolge hydrolytischer Spaltung.



In überschüssiger Kohlensäure lösen sich viele Karbonate unter Bildung von Bikarbonaten; es gehören hieher in erster Linie die Karbonate der alkalischen Erden:



Durch Kochen einer Lösung von Monocalciumkarbonat wird Wasser und Kohlendioxyd abgespalten und das Calciumkarbonat scheidet sich aus:



Fast jedes Brauch- und Trinkwasser enthält Monocalcium- und Magnesiumkarbonat, daher die Trübung beim Kochen (Kesselstein). In verdünnten, kalten Mineralsäuren lösen sich alle Karbonate unter Aufbrausen (Entweichen von Kohlendioxyd).

### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt alle Karbonate unter Aufbrausen; Magnesit, Siderit und Dolomit nur beim Erwärmen. Das entweichende Kohlendioxyd ist farb- und geruchlos und trübt Kalk- oder Barytwasser. Man führt den Versuch wie folgt aus:



Die in einem Reagenzglas befindliche Substanz übergießt man mit verdünnter Schwefelsäure und erwärmt, falls die Reaktion ausbleibt. Sodann hält man eine Kapillare voll Barytwasser in das Reagenzglas hinein und läßt nun einen Tropfen des Reagens aus der Kapillare vortreten, an dem die Bildung einer Trübung gut zu beobachten ist.

Für eine genauere Prüfung verfährt man wie folgt:

Man versieht das Reagenzglas, worin sich die zu prüfende Substanz befindet, mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung geht das Rohr eines kleinen, zur Aufnahme der Schwefelsäure dienenden Hahntrichters, durch die andere Bohrung geht eine, dicht unterhalb des Stopfens endende, rechtwinklig gebogene Gasentbindungsröhre, die lose mit Watte<sup>1)</sup> gefüllt ist. Diese Röhre steht mit einem zweiten, ebenfalls mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehenen, leeren Reagenzglas in Verbindung. Durch die eine Bohrung geht eine bis auf den Boden des Gefäßes reichende, rechtwinklig gebogene Röhre, die mittels eines kurzen Kautschuk-schlauches mit der mit Watte gefüllten Gasentbindungsröhre des Zersetzungsgefäßes kommuniziert. Durch die andere Bohrung geht der Stiel eines mit Filter versehenen Trichters. Nun leitet man einen kohlenstofffreien Luftstrom (Waschflasche) mit starker Kalilauge durch das Hahnenrohr des Zersetzungsgefäßes ein. Nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Durchleiten der Luft filtriert man etwas Barytwasser durch das Filter in das zweite Glas und läßt die Luft noch einige Minuten durchstreichen, um sich von der völligen Abwesenheit von Kohlensäure in den Gefäßen zu überzeugen (das Barytwasser bleibt klar). Nun erst übergießt man die Substanz durch das Hahnenrohr mit verdünnter Schwefelsäure und leitet wieder kohlenstofffreie Luft in langsamem Tempo (3—4 Blasen in der Sekunde) durch den Apparat. Eine nunmehr eintretende Trübung des Barytwassers zeigt sicher die Anwesenheit des Kohlendioxyds an.

Soll die Prüfung auf Kohlensäure bei Anwesenheit von Sulfiten und Thiosulfaten vorgenommen werden, so zersetzt man das Salzgemisch mit verdünnter Schwefelsäure, die mit Chromtrioxyd gesättigt ist und schaltet, der Sicherheit halber, vor dem Gefäß mit Bariumhydroxyd eine mit festem Chromtrioxyd gefüllte Glasröhre ein, wodurch etwa entweichendes Schwefeldioxyd zurückgehalten wird.

2. Konzentrierte Schwefelsäure reagiert wie die verdünnte Säure, nur viel heftiger.

3. Silbernitrat fällt weißes Silberkarbonat; bei Anwendung eines Überschusses fällt der Niederschlag gelblich aus. Durch Kochen mit viel Wasser wird das Silberkarbonat teilweise in braunes

<sup>1)</sup> Die Watte dient als Filter, um mitgerissene Schwefelsäuretröpfchen, die ebenfalls eine Trübung des Barytwassers verursachen würden, zurückzuhalten.



Silberoxyd und Kohlendioxyd zersetzt; vollständig entweicht die Kohlensäure erst bei 200°. Das Silberkarbonat ist in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich.

4. Bariumchlorid fällt in der Kälte weißes, voluminöses Bariumkarbonat, das beim Stehen der Lösung allmählich, beim Kochen rasch grob kristallinisch und viel dichter wird.

#### Verhalten der Karbonate beim Erhitzen.

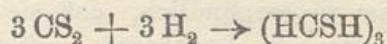
Die Karbonate der Alkalien schmelzen ohne nennenswerte Zersetzung. Das Bariumkarbonat wird bei Lötrohrtemperatur auf der Kohle nicht zersetzt und schmilzt auch nicht. Erst bei Weißglut zerfällt es in Bariumoxyd und Kohlendioxyd. Alle übrigen Karbonate zerfallen leicht bei Lötrohrtemperatur in Oxyd und Kohlendioxyd. Die Oxyde der Edelmetalle zerfallen weiter in Metall und Sauerstoff.

#### Schwefelkohlenstoff CS<sub>2</sub>.

S. P. = 46.04° C; F. P. = 113° C; Dichte = 1.292.

Bildung. Schwefelkohlenstoff entsteht durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Schwefel bei Rotglut und findet sich daher in den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohle (im nicht gereinigten Leuchtgas). Ferner entsteht CS<sub>2</sub> neben COS, HCN, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> etc. bei der Zersetzung von Rhodaniden mit Schwefelsäure.

Eigenschaften. Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mit Alkohol, Äther und Benzol in jedem Verhältnis mischbar. In reinem Zustand besitzt der CS<sub>2</sub> einen angenehmen ätherischen Geruch. Nach längerem Stehen am Licht zersetzt er sich allmählich unter Abscheidung eines braunen Körpers, färbt sich gelb und besitzt dann einen widerlichen Geruch, ähnlich dem, der beim Schütteln von CS<sub>2</sub> mit Zink und verdünnter Schwefelsäure auftritt, wobei sich der trimolekulare Thioformaldehyd<sup>1)</sup> bildet:



Da Schwefelkohlenstoff sich nicht mit Wasser mischt, so wird er häufig verwendet, um wässrigen Lösungen gelöste Stoffe zu entziehen. Durch ein mit Wasser benetztes Filter geht kein CS<sub>2</sub>; nur durch trockene oder mit Alkohol, Äther oder Benzol benetzte Filter lassen sich Schwefelkohlenstofflösungen filtrieren.

<sup>1)</sup> Das trimolekulare Thioformaldehyd ist fest und geruchlos. Der widerliche Geruch, der bei der Reduktion des CS<sub>2</sub> auftritt, rührt vielleicht von Spuren von noch nicht polymerisiertem Thioformaldehyd.



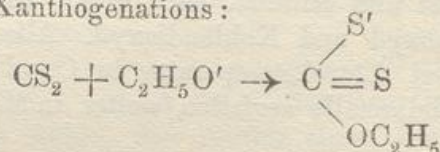
Schwefelkohlenstoff ist sehr leicht flüchtig. Der giftige Dampf verbrennt leicht unter Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$ :



### Reaktionen.

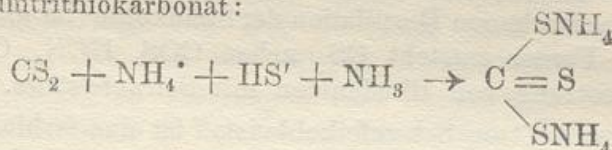
Durch Anlagerung von geeigneten Basen lassen sich aus Schwefelkohlenstoff Anionen herstellen, die mit vielen Kationen der Schwermetalle schwer lösliche oder intensiv gefärbte Salze bilden und daher als Reagens für diese Ionen dienen können.

a) Bildung von Xanthogenat. Wie schon beim Kupfer erwähnt, verbindet sich der Schwefelkohlenstoff leicht mit Alkoholat unter Bildung des Xanthogenats:



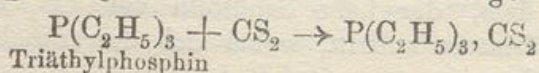
das mit vielen Schwermetallkationen in essigsaurer und auch in ammoniakalischer Lösung Fällungen gibt. (Vgl. S. 218.)

b) Bildung von Trithiokarbonat. Läßt man Schwefelkohlenstoff einige Tage in einer geschlossenen Flasche in starker Ammoniaklösung stehen, so bildet sich eine gelb gefärbte Lösung von Ammoniumtrithiokarbonat:



dessen zweiwertiges Anion  $\text{CS}_3''$ , das mit vielen Kationen der Schwermetalle sehr intensive Färbungen, resp. Fällungen bildet.

c) Triäthylphosphin (A. W. Hofmann). Versetzt man eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin mit Schwefelkohlenstoff, so entsteht eine prächtig rote kristallinische Fällung:



Diese Reaktion ist so empfindlich, daß sie sich nicht nur zum qualitativen Nachweis des im Leuchtgas vorkommenden Schwefelkohlenstoffdampfes, sondern auch zu dessen quantitativer Bestimmung eignet.

Schwefelkohlenstoff dient in der analytischen Chemie hauptsächlich zum Lösen von Brom, Jod, Schwefel und Fetten.

Ähnliche Lösungsmittel wie der Schwefelkohlenstoff sind:

Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), S. P. =  $61.2^\circ \text{C}$ ;  $\delta = 1.527$ ,

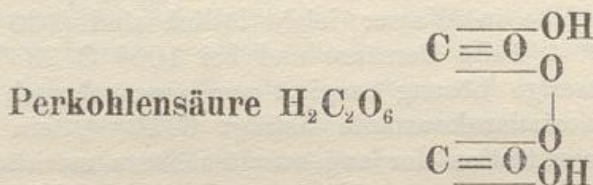
Bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ), S. P. =  $151^\circ \text{C}$ ;  $\delta = 2.904$ ,

Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ), S. P. =  $77^\circ \text{C}$ ;  $\delta = 1.637$ .



### Kohlenoxysulfid COS.

Das Verhalten dieses zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  stehenden Körpers ist im Bd. II beschrieben.

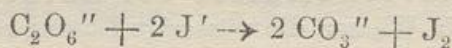


Die freie Perkohlensäure ist nicht bekannt, dagegen ist das Kaliumperkarbonat ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ), das zuerst von E. Constam und v. Hansen<sup>1)</sup> dargestellt wurde, in trockenem Zustand recht beständig. In feuchtem Zustand zerfällt es bald in Wasserstoffperoxyd und Kaliumbikarbonat:

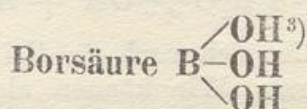


Bringt man das Salz, das sich durch seine schwach bläuliche Farbe auszeichnet, in viel kalte verdünnte Schwefelsäure, so löst es sich unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung und Bildung von Kaliumsulfat und Wasserstoffperoxyd auf. Die Lösung gibt dann alle Reaktionen des  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Zur Unterscheidung der Perkohlensäure von Wasserstoffperoxyd verfährt man nach Riesenfeld und Reinhold<sup>2)</sup> wie folgt: Zu einer Lösung von 10 g Jodkalium in 30 ccm Wasser fügt man 0.1—0.3 g des feingepulverten Kaliumperkarbonats, wobei augenblicklich eine starke Ausscheidung von Jod erfolgt:



Wasserstoffperoxyd scheidet aus einer Kaliumbikarbonat enthaltenden Lösung nur sehr allmählich Jod aus. Silbernitrat und Bariumchlorid geben weiße, in Salpetersäure lösliche Fällungen.



Vorkommen. Die Borsäure findet sich in der Natur frei als Sassolin bei Sasso in der Toskana, gebunden an Natrium, als Borax oder Tinkal ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$ ), in losen Kristallen und kristalli-

<sup>1)</sup> Z. f. Elektrochemie 3 (1897), S. 137.

<sup>2)</sup> B. B. 1909, S. 4377.

<sup>3)</sup> In einigen wenigen Fällen verhält sich das Bor wie ein Metall: Es sind unter anderen bekannt:  $\text{B}(\text{HSO}_3)_3$ ;  $(\text{BO})_2\text{SO}_4$ ;  $\text{BPO}_4$  etc. Letztere Verbindung ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, dagegen leicht löslich in ätzenden Alkalien.



nischen Körnern an den Ufern mehrerer Seen in Tibet, am Boden des Clearsees in Kalifornien, als Boracit ( $2 \text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} + \text{MgCl}_2$ ) und in vielen Silikaten wie Axinit, Turmalin, Datholith etc.

Die kristallisierte Borsäure bildet farblose, perlmutterglänzende Schuppen, welche in Wasser leicht löslich sind (100 Teile Wasser lösen bei  $15^\circ$  4 Teile Borsäure und bei  $100^\circ \text{C}$  33 Teile).

Die wässrige Lösung reagiert nur ganz schwach sauer.

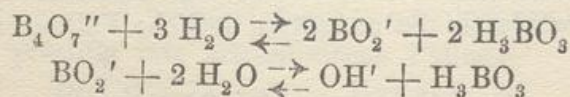
Die Dissoziationskonstante beträgt  $6 \cdot 10^{-10}$ , ein Wert, der je nach der Konzentration der angewandten Säure merklich variabel ist und auf die Existenz von polymeren Borsäuren hinweist, die miteinander in labilem Gleichgewicht stehen. Die Säure ist zu schwach, um Methylorange zu röten. Durch Zusatz von neutralem Glyzerin oder besser Mannit,  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ , entsteht eine viel stärkere Glyzerinrespektive Mannitborsäure. Für die letztere erreicht die Dissoziationskonstante etwa  $7 \cdot 10^{-6}$ , so daß die Säure jetzt Methylorange deutlich zu röten vermag.

Durch Erhitzen der Borsäure auf  $100^\circ \text{C}$  verliert sie 1 Mol. Wasser und geht über in die Metaborsäure ( $\text{HBO}_2$ ) und diese bei weiterem Erhitzen auf  $160^\circ$  in die Pyroborsäure  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , welche beim Glühen alles Wasser verliert und das Anhydrid der Borsäure, das Bortrioxyd ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), als geschmolzenes, außerordentlich schwer flüchtiges, hygroskopisches Glas hinterläßt.

Die Salze der Borsäure (Borate) leiten sich von der Meta- und Pyroborsäure ab. Von der Orthoborsäure ( $\text{BO}_3\text{H}_3$ ) sind Salze in reinem Zustand nicht bekannt.

Löslichkeitsverhältnisse der Borate. Die Borate der Alkalien lösen sich in Wasser, die wässrige Lösung reagiert alkalisch.

Eine Lösung von Borax verhält sich wie eine Lösung von Metaborat, freier Borsäure und wenig Natronlauge:



Obige Gleichgewichte stellen sich rasch ein. Bei den Fällungsreaktionen entstehen meist Metaborate. Wir können also die Reaktionen der Borsäure auch bei Verwendung einer Boraxlösung mit dem Ion  $\text{BO}_2'$  formulieren.

Je verdünnter nun die Lösung, desto mehr nimmt die Hydrolyse gemäß der zweiten Gleichung zu, so daß eine sehr verdünnte Boraxlösung sich wie eine solche von Natriumhydrat und Borsäure verhält.

Eine Alkaliboratlösung muß sich daher, Reagentien gegenüber, ganz verschieden verhalten, je nach der Konzentration und Temperatur.

Die übrigen Borate sind in Wasser schwer löslich, leicht löslich schon in verdünnten Säuren und in Chlorammonium.



### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Borax.

1. Verdünnte Schwefelsäure. Keine Reaktion.

2. Konzentrierte Schwefelsäure. Keine sichtbare Reaktion.

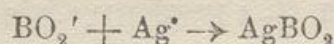
Die meisten Borate werden durch die konzentrierte Schwefelsäure unter Freisetzung der Borsäure zersetzt und letztere erteilt der nichtleuchtenden Gasflamme eine charakteristische Grünfärbung.

Bringt man daher eine kleine Probe eines Borats in die Öse eines Platindrahtes, befeuchtet mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt am äußersten Rande der Flamme eines Bunsenbrenners, so kommt die charakteristische Grünfärbung der Borsäure zum Vorschein.

Bei manchen in der Natur vorkommenden borhaltigen Silikaten gelingt es nicht, die Borsäure auf diese Weise nachzuweisen. Man verfährt dann wie folgt: Man bringt eine innige Mischung des Minerals mit Fluorcalcium und saurem Kaliumsulfat in die Öse eines Platindrahtes und erhitzt am äußersten Rande der Gasflamme, wobei, infolge der Bildung von flüchtigem Borfluorid, die Grünfärbung der Flamme deutlich erkannt wird.

3. Konzentrierte Schwefelsäure und Alkohol. Versetzt man Alkali- oder Erdalkaliborat in einem Porzellantiegel mit Alkohol (am besten Methylalkohol) und dann mit konzentrierter Schwefelsäure, rührt um und zündet den Alkohol an, so erhält man eine grünesäumte Flamme, infolge der Bildung von Borsäuremethyl(äthyl)ester  $B(OCH_3)_3$ .

4. Silbernitrat erzeugt in mäßig konzentrierten, kalten Boraxlösungen eine weiße Fällung von Silbermetaborat:

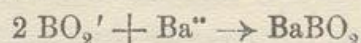


In der Hitze oder auch bei sehr großer Verdünnung geht die Hydrolyse weiter, so daß auch das Silbermetaborat schließlich in freie Borsäure und braunes Silberoxyd zerfällt:



Das Silberborat ist in Ammoniak und Salpetersäure löslich.

5. Bariumchlorid fällt aus mäßig konzentrierten Lösungen weißes Bariummetaborat.



Das Bariummetaborat ist löslich in überschüssigem Bariumchlorid, fällt jedoch auf Zusatz von wenig Alkali wieder aus. Ammonchlorid löst infolge seiner neutralisierenden Wirkung das Bariummetaborat ebenfalls.

6. Calcium und Bleisalze verhalten sich ähnlich wie die Bariumsalze.



7. Kurkuma. Taucht man ein Stück Kurkumapapier in eine wässrige Lösung von freier Borsäure, so findet keine Farbenänderung statt; trocknet man aber das Papier, so färbt es sich rotbraun.<sup>1)</sup> Taucht man das braun gewordene Papier wieder in die Borsäurelösung, so bleibt die Farbe, sogar beim Eintauchen in verdünnte Salz- oder Schwefelsäure (Unterschied von Alkalien). Befeuchtet man das rotbraune Papier mit Kali- oder Natronlauge, so wird es vorübergehend blauschwarz oder, wenn wenig Borsäure vorhanden war, graublau.<sup>2)</sup> Boratlösungen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, geben dieselbe Reaktion. Diese sehr empfindliche und bequeme Reaktion zum Nachweis der Borsäure muß mit Vorsicht benützt werden, denn salzsaure Lösungen von Zirkon-, Titan-, Tantal-, Niob- und Molybdänsäure bräunen ebenfalls Kurkumapapier.

Viel empfindlicher gestaltet sich die Reaktion wie folgt: Man extrahiert einige Schnitzel Kurkumawurzel mit Weingeist, bringt 2—3 Tropfen der gelben Lösung in eine Porzellanschale, fügt die auf Borsäure zu prüfende wässrige Flüssigkeit hinzu, säuert mit Salzsäure an und verdampft im Wasserbade zur Trockene. Bei Gegenwart von  $\frac{2}{100}$  mg  $B_2O_3$  färbt sich der Rückstand sehr deutlich rotbraun und  $\frac{2}{1000}$  mg gibt eine eben noch sichtbare Reaktion (F. Henz).

Für den Nachweis von Spuren von Bor in organischen Substanzen mit Verwendung der Kurkumareaktion vergleiche G. Bertrand und H. Agulhon.<sup>3)</sup>

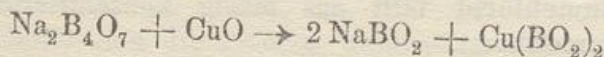
8. Kaliumfluorid gibt mit Borsäure den ziemlich beständigen Komplex  $BF_4'$ , wobei durch die freiwerdenden Hydroxylionen die Lösung deutlich alkalisch wird:



#### Verhalten der Borate beim Erhitzen.

Die wasserhaltigen Alkaliborate schmelzen unter starkem Aufblähen zu einem farblosen Glase.

Dieses Glas hat die Fähigkeit, in der Hitze viele Metalloxyde aufzulösen, wobei oft charakteristisch gefärbte Metaborate entstehen (Boraxperle); so wird Kupferoxyd unter Bildung eines blauen Glases gelöst:



<sup>1)</sup> Bei Gegenwart von viel Borsäure und Schwefelsäure tritt die Braunfärbung, ohne vorher zu trocknen, auf. Vgl. W. Vaubel u. E. Bartlet, Ch. Ztg. 1905, I, S. 629.

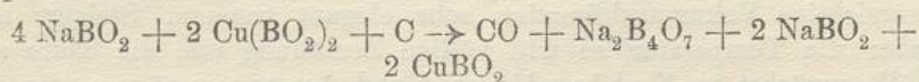
<sup>2)</sup> Die Nuance und Intensität der Farbe variiert mit der Menge Kurkuma sowie mit der Menge Borsäure; bei sehr wenig Borsäure, Kurkuma und ganz verdünnter Natronlauge entsteht eine fast rein violette Farbe, bei großer Konzentration an Borsäure und starker Lauge eine grünschwarze Färbung.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Ch. 15 (4), 197 (1914).

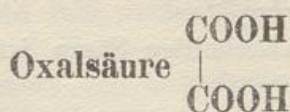
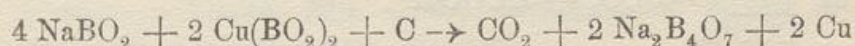


Erhitzt man diese Perle in der Reduktionsflamme (also mit Kohle), so können zwei Fälle eintreten:

a) Das gefärbte Cuprisalz wird zu farblosem Cuprosalz reduziert:



b) Das Cuprisalz wird zu metallischem Kupfer reduziert, die Perle erscheint rotbraun und undurchsichtig:



Vorkommen. In Form ihres Calcium- und sauren Kaliumsalzes ist die Oxalsäure in den Pflanzen sehr verbreitet. Als Einlagerungen in Braunkohlen ist vereinzelt Ferro- und Calciumoxalat gefunden worden. Der tierische Harn führt stets kleine Mengen Calciumoxalat.

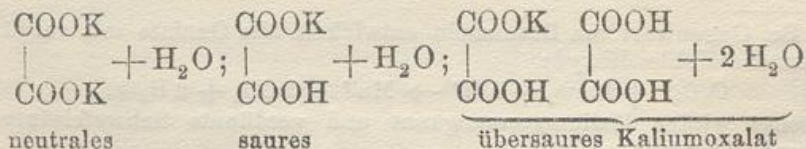
Bildung. Das Natriumsalz bildet sich durch direkte Vereinigung von Natrium mit Kohlensäure bei 360°. Kali- oder Natriumformiat geht beim raschen Erhitzen in Alkalioxalat über unter Abspaltung von Wasserstoff:



Oxalsäure entsteht bei der Oxydation vieler organischer Substanzen, wie Zucker, Stärke, Zellulose (Papier), mit konzentrierter Salpetersäure. Durch Zusammenschmelzen von Sägespänen mit Ätzkali hat man Oxalat technisch dargestellt. Als Zwischenprodukt bildet sich hierbei Formiat (durch Anlagerung von Kohlenoxyd an das Ätzkali), welches dann beim weiteren Erhitzen in Oxalat und Wasserstoff nach obiger Gleichung zerfällt.

Aus wässriger Lösung kristallisiert die Oxalsäure in monoklinen farblosen Prismen  $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Für die beiden Dissoziationskonstanten der Säure gibt C. Drucker<sup>1)</sup> die Werte  $K_1 = 5.7 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_2 = 5.9 \cdot 10^{-5}$ .

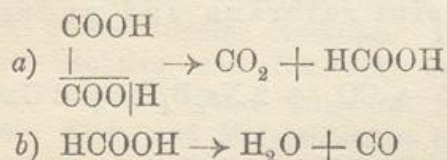
Die Oxalsäure ist eine ziemlich starke zweibasische Säure, welche neutrale, saure und übersaure Salze bildet.



<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 44 (1920).



Beim Stehen über Schwefelsäure verwittert die wasserhaltige Säure, indem sie allmählich alles Wasser abgibt. Wenig über 100° beginnt die wasserfreie Oxalsäure in Nadeln zu sublimieren. Von ihrem nächsthöheren Homologen der Malonsäure läßt sie sich durch vorsichtige Vakuumsublimation sehr elegant trennen. Steigert man aber die Temperatur, so tritt völlige Zerstörung ein, die Säure zerfällt zunächst in Kohlendioxyd und Ameisensäure, die sich sofort in H<sub>2</sub>O und Kohlenmonoxyd spaltet:

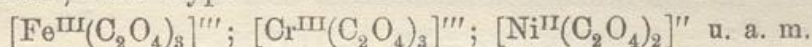


Die kristallisierte, wasserhaltige Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich:

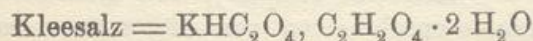
100 Teile Wasser	von 20° lösen	11.1 Teile Oxalsäure
100 " Alkohol	" 15° "	33.2 " "
100 " Äther	" 15° "	1.5 " "

Löslichkeitsverhältnisse. Die Oxalate sind meist unlöslich in Wasser, nur die der Alkalien und des Magnesiums lösen sich.

Charakteristisch für die Oxalsäure ist ihre Eigenschaft, mit Chromion und den Ionen der Eisenmetalle komplexe Anionen zu bilden; vom Typ:



Auf der Bildung des Ferrikomplexes beruht die Lösung von Rostflecken durch das übersaure Kaliumoxalat:



Oxalsäure ist auch ein gutes Lösungsmittel für Ferriphosphat. In Mineralsäuren sind alle Oxalate leicht löslich.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Ammoniumoxalat.

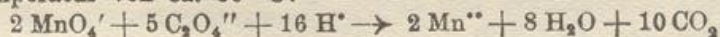
1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion.<sup>1)</sup>

2. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Wärme wasser-entziehend, unter Entwicklung von gleichen Volumina Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, welch letzteres mit blauer Flamme brennt.

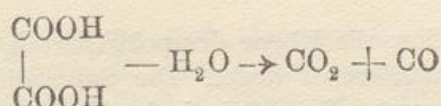
<sup>1)</sup> Bei Gegenwart von Braunstein entwickeln alle Oxalate mit verdünnter Schwefelsäure Kohlendioxyd:



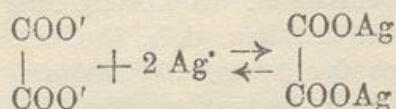
Ebenso wirken Kaliumpermanganat und verdünnte Schwefelsäure bei einer Temperatur von ca. 60° C:







3. Silbernitrat fällt weißes käsiges Silberoxalat:



fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

4. Bariumchlorid fällt weißes Bariumoxalat, löslich in viel Oxalsäure und Essigsäure beim Kochen.

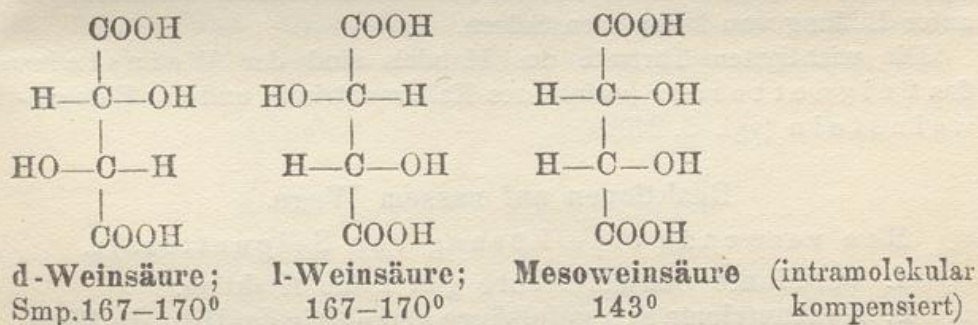
5. Calciumchlorid fällt weißes Calciumoxalat, unlöslich in Oxalsäure, Ammonoxalat und Essigsäure (Unterschied von Phosphorsäure), leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure. Aus der mineral-sauren Lösung fällt Ammoniak das Calciumoxalat wieder aus. Es ist von allen Oxalaten<sup>1)</sup> am schwersten löslich.

6. Bleisalze fallen weißes Bleioxalat, löslich in Salpetersäure.

#### Verhalten der Oxalate in der Hitze.

Alle Oxalate werden beim Glühen unter geringer Verkohlung zersetzt. Die Oxalate der Alkalien geben unter Entwicklung von Kohlenoxyd Karbonat, ebenso das Bariumoxalat. Die der edlen Metalle sowie die des Eisens, Nickels, Kobalts, Kupfers etc. hinterlassen Metall, die übrigen Metalloxyd.

#### Weinsäuren.



r-Weinsäure oder Traubensäure.

Smp. 204°

Die d- und l-Weinsäuren sind chemisch und auch in fast allen physikalischen Eigenschaften identisch. Optisch unterscheiden sie

<sup>1)</sup> Ausgenommen die der seltenen Erden, die in verdünnter Mineralsäure sehr schwer löslich sind.



sich dadurch, daß diese die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, jene gleich stark nach rechts dreht. Die Salze dieser beiden Säuren sind enantiomorph und zeigen gleiche Löslichkeit, während das Calciumsalz der Traubensäure schwerer löslich ist als die Calciumsalze der drei anderen Weinsäuren. In Lösung aber ist die Traubensäure in ihre Komponenten zerfallen, d. h. ihre wässrige Lösung verhält sich wie ein Gemisch der d- und l-Weinsäure. Für die im folgenden beschriebenen Reaktionen genügt es daher, die Reaktionen mit dem Tartration  $[(\text{CHOH})_2(\text{COO})_2]''$  zu formulieren.

**Vorkommen.** Die d-Weinsäure ist in vielen Früchten teils als freie Säure, teils in Form von Salzen enthalten. So findet sich im Traubensaft das saure Kaliumsalz der d-Weinsäure (Weinstein). Die Traubensäure kommt zuweilen neben der Weinsäure im Traubensaft vor und kann aus den Weinsteinmutterlaugen gewonnen werden.

Die freie Weinsäure kristallisiert in klaren, monoklinen Prismen ohne Kristallwasser, während die Traubensäure aus Wasser mit 2 Mol Wasser kristallisiert zu  $2 \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Für die beiden Dissoziationskonstanten der Weinsäure gibt C. Drucker<sup>1)</sup> die Werte  $K_1 = 1.1 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 2.9 \cdot 10^{-5}$ .

Die Weinsäure ist sehr leicht löslich in Wasser (100 Teile Wasser lösen bei 15° 132 Teile Weinsäure) und Alkohol, unlöslich in Äther. Die Salze nennt man Tartrate.

**Löslichkeitsverhältnisse.** Die neutralen Alkalitartrate sind sehr leicht löslich in Wasser, ebenso das saure Natriumtartrat; sehr schwer lösen sich das saure Kalium- und das Ammoniumsalz.

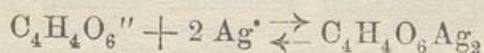
Die übrigen Tartrate sind in Wasser schwer löslich, lösen sich aber alle mehr oder weniger leicht in neutralen Alkalitartratlösungen unter Bildung von komplexen Salzen.

Die wichtigsten Tartrate des Handels sind der Weinstein, das Seignettesalz (weinsaures Kaliumnatrium) und der Brechweinstein (vgl. S. 249).

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Seignettesalz.

1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion.
2. Konzentrierte Schwefelsäure verkohlt in der Hitze die Weinsäure oder irgend ein Tartrat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.
3. Silbernitrat erzeugt in einer Lösung von freier Weinsäure keine Fällung, in Lösungen neutraler Tartrate aber sofort eine weiße, käsige Fällung von Silbertartrat:



<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 44, 624 (1920).

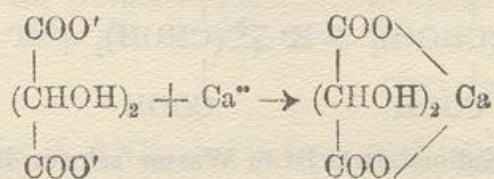


leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak und im Überschuß des Alkalitartrats. Durch Erwärmen der ammoniakalischen Silberlösungen scheidet sich metallisches Silber ab. Diese zur Erkennung der Weinsäure sehr wichtige Reaktion führt man in folgender Weise aus.

Man versetzt die reine Tartratlösung so lange mit Silbernitrat, bis keine weitere Fällung entsteht, fügt dann sehr verdünntes Ammoniak tropfenweise hinzu, bis der Niederschlag sich eben löst, stellt hierauf das Reagenzglas mit der Lösung in Wasser von 60 bis 70°, worauf in spätestens 15—20 Minuten sich das Silber in Form eines prächtig glänzenden Spiegels an der Reagenzglaswandung absetzt. Diese sehr empfindliche Reaktion läßt sich bei Gegenwart anderer Säuren nicht ohne weiteres mit Sicherheit ausführen. In diesem Falle scheidet man zunächst die Weinsäure als saures, weinsaures Kalium ab, indem man die die Säuren enthaltende, möglichst konzentrierte Lösung mit fester Pottasche ( $K_2CO_3$ ) bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wodurch die Weinsäure in leicht lösliches, neutrales, weinsaures Kalium verwandelt wird. Säuert man diese Lösung mit Eisessig sorgfältig an, so scheidet sich, bei Anwesenheit größerer Weinsäuremengen,<sup>1)</sup> sofort das saure, weinsaure Kalium ab, das abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in möglichst verdünnter Natronlauge gelöst wird. Man erhält so eine Lösung, die leicht auf Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak den Silberspiegel gibt.

4. Calcium- und Bariumchlorid. Fügt man zu einer konzentrierten Lösung von neutralem, weinsaurem Alkali bei Abwesenheit von Ammonsalzen, Chlorcalcium tropfenweise zu, so entsteht ein weißer, amorpher Niederschlag, der sich wieder löst.

Erst nachdem genügend Chlorcalcium zur völligen Zersetzung des Alkalitartrats hinzugefügt worden, entsteht eine bleibende flockige, bald kristallinisch werdende Fällung von neutralem Calciumtartrat:

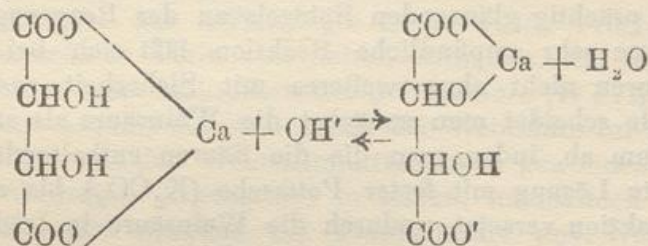


In nicht konzentrierter Lösung entsteht auf Zusatz von Calciumchlorid oft im Anfange keine Fällung, nach längerem Stehen aber

<sup>1)</sup> Entsteht auf Zusatz von Eisessig keine Fällung, so fügt man etwas Alkohol hinzu, wobei der Niederschlag sofort entsteht. Derselbe wird abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet und erst dann in verdünnter Natronlauge gelöst und wie oben behandelt. Entfernt man den Alkohol nicht, so kann unter Umständen, ohne Anwesenheit von Weinsäure, ein Silberspiegel entstehen.

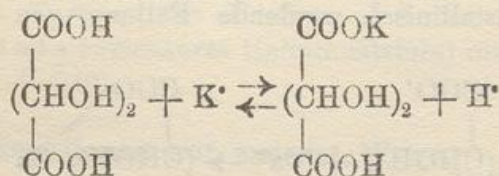


oder rascher durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe, scheidet sich der Niederschlag kristallinisch ab.  $C_4H_4O_6Ca \cdot 4H_2O$ . Das Calciumtartrat ist sehr schwer löslich in Wasser: 100 Teile Wasser von  $15^\circ C$  lösen 0.0159 Teile des kristallinischen Salzes und 100 Teile siedenden Wassers lösen 0.0285 Teile des Salzes. In Essigsäure ist der Niederschlag löslich (Unterschied von Calciumoxalat), aber auch in mäßig konzentrierter kohlensäurefreier Kali- oder Natronlauge (1:5), unter Bildung eines komplexen Salzes<sup>1)</sup>, etwa in folgendem Sinn:



Durch Kochen dieser Lösung scheidet sich das Calciumtartrat in Form eines voluminösen, gelatinösen Niederschlages aus, der beim Erkalten wieder in Lösung geht. Anwesenheit von Chlorammonium verzögert die Bildung des Calciumtartrats, verhindert sie aber nicht: nach längerem Stehen scheidet sich der Niederschlag schwer kristallinisch ab (Unterschied von Citronensäure).

5. Kaliumsalze<sup>2)</sup> erzeugen in neutralen Lösungen von Alkalitartraten keine Fällung; säuert man die Lösung mit Essigsäure an, wodurch die Weinsäure größtenteils in Freiheit gesetzt wird (optimale Acidität:  $p_H = 3.4$  bis  $3.6$ ), so scheidet sich entweder sofort oder nach einigem Stehen, je nach der Konzentration der Lösung, kristallinisches, saures Kaliumtartrat aus:



Das saure Kaliumtartrat ist in Wasser schwer löslich (100 Teile Wasser lösen 0.45 Teile Salz), ebenso in Essigsäure, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren, ätzenden Alkalien und Alkalikarbonaten.

<sup>1)</sup> Man führt diese Reaktion wie folgt aus: Man versetzt ca.  $\frac{1}{2}$  ccm nicht zu verdünnte Seignettesalzlösung tropfenweise mit  $\text{CaCl}_2$ , bis eine deutliche bleibende Fällung entsteht. Jetzt gießt man tropfenweise konzentrierte Kali- oder Natronlauge hinzu und schüttelt, wobei der Niederschlag sich leicht löst. Verdünnt man nun mit ca. 15 ccm Wasser und kocht, so scheidet sich das amorphe Salz sofort aus.

<sup>2)</sup> Vgl. Seite 368.



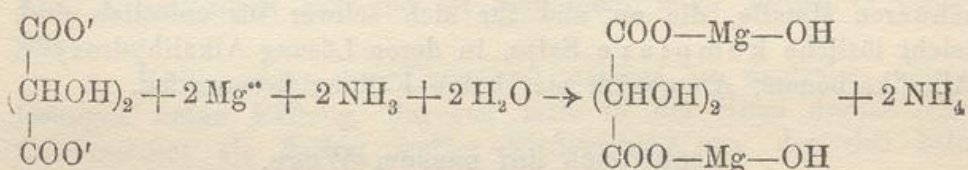
Versetzt man eine konzentrierte Lösung von freier Weinsäure mit Chlorkalium, so entsteht, trotz der Anwesenheit der gebildeten freien Salzsäure, eine Fällung von Weinstein; aus verdünnteren Lösungen entsteht der Niederschlag erst auf Zusatz von Natriumacetat (S. 59).

**Bemerkung.** Bei Gegenwart von viel Borsäure wird die Fällung des sauren Kaliumtartrats sehr verzögert, wenn nicht gänzlich verhindert. In diesem Fall verfährt man zum Nachweis der Weinsäure wie folgt. Man versetzt die möglichst konzentrierte Lösung mit Chlorammonium, dann mit Calciumchloridlösung im Überschuß und reibt die Gefäßwände mit einem Glasstab. Ist viel Weinsäure zugegen, so entsteht bald eine kristallinische Fällung; ist nur wenig Weinsäure anwesend, so entsteht der Niederschlag erst nach längerem Stehen (24 Stunden). Zur Identifizierung der Weinsäure filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn 2–3mal mit verdünntem Alkohol und behandelt ihn dann mit frisch bereiteter Kalilauge (1 : 5) in der Kälte und filtriert. Durch Kochen des Filtrats scheidet sich das Calciumtartrat amorph aus.

Eine zweite sichere Methode zur Identifizierung der Weinsäure in dem Calciumniederschlag ist die folgende von R. Fresenius angegebene. Man bringt den gewaschenen Niederschlag in ein Reagenzglas, fügt ein Kristall Silbernitrat hinzu, dann einige Tropfen Ammoniak und erhitzt durch Einstellen in heißes Wasser. Bei Anwesenheit von Weinsäure bildet sich am Boden des Reagenzglases ein deutlicher Silberspiegel.

**6. Bleiacetat** erzeugt in neutraler Lösung eine weiße, flockige Fällung von Bleitartrat, leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

**7. Magnesiamixtur.** Versetzt man nach I. v. Ferentzy<sup>1)</sup> eine konzentrierte Weinsäurelösung mit einem Überschuß von Magnesiamixtur, dann mit 10 ccm starkem Ammoniak und hierauf mit einem gleichen Volum Alkohol, schüttelt und läßt 12 Stunden stehen, so scheidet sich die Weinsäure quantitativ als basisches, kristallinisches Magnesiumtartrat ab, das in 50%igem Alkohol ganz unlöslich ist:



(Unterschied von Apfelsäure und Bernsteinsäure).

Verreibt man den mit 50%igem Alkohol gewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Silbernitratlösung im Reagenzglas mit einem Glasstab, fügt dann Ammoniak in geringem Überschuß hinzu und erwärmt auf ca. 60° im Wasserbade, so entsteht ein Silberspiegel.

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. (1907), S. 1118.



### Reaktionen auf trockenem Wege

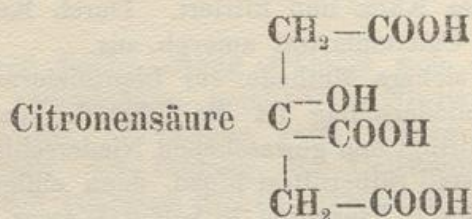
Erhitzt man die freie Weinsäure auf  $170^{\circ}\text{C}$ , so schmilzt sie und wird bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von empyreumatischen (brenzlichen) Dämpfen (Geruch nach verbranntem Zucker) zersetzt.

Die Alkalitartrate zersetzen sich ebenfalls beim Glühen unter Hinterlassung von Kohle und Alkalikarbonat. Der Glührückstand braust auf Zusatz von Säuren auf.

Das Ammontartrat hinterläßt nur Kohle; der Glührückstand braust auf Zusatz von Säuren nicht auf.

Die Tartrate der Erdalkalien hinterlassen neben Kohle Karbonat, bei stärkerem Glühen Oxyd.

Die Tartrate derjenigen Metalle, deren Oxyde durch Kohle zu Metall reduziert werden, hinterlassen Metall (Ag — Pb — Fe — Ni — Co — etc.).



Die Citronensäure findet sich in dem Saft vieler Früchte. Sie ist eine dreibasische Säure, die in großen rhombischen Prismen mit 1 Molekül Wasser kristallisiert. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. Die Dissoziationskonstanten für die drei Stufen betragen nach J. M. Kolthoff:

$$K_1 = 8.2 \cdot 10^{-4}; K_2 = 5 \cdot 10^{-5}; K_3 = 1.8 \cdot 10^{-6}$$

Die Salze der Citronensäure heißen Citrate.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Citrate der Alkalien sind leicht löslich in Wasser und bilden mit den Citraten der schweren Metalle, die an und für sich schwer bis unlöslich sind, leicht lösliche komplexe Salze, in deren Lösung Alkalihydroxyde, Alkalikarbonate, Ammoniak etc. keine Fällung hervorrufen.

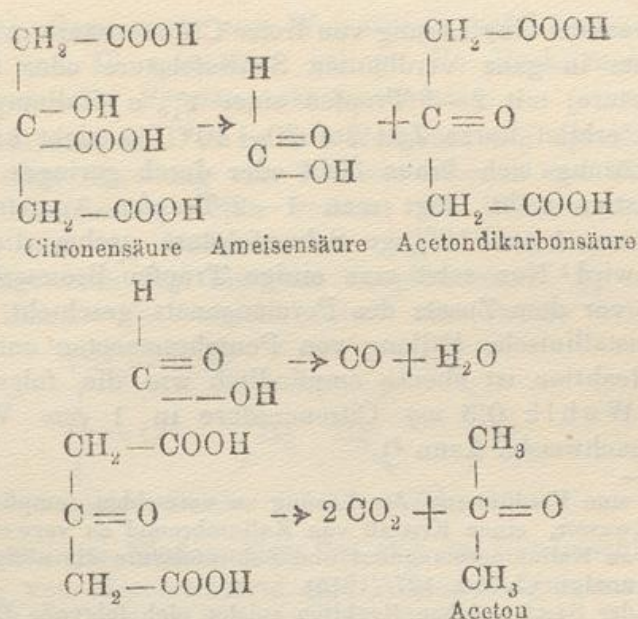
### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwendet eine Lösung von Kaliumcitrat.

1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion.

2. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird zunächst, wie bei den meisten  $\alpha$ -Oxysäuren, Ameisensäure abgespalten, die dann in CO und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfällt; daneben wird Acetondikarbonsäure gebildet, die  $\text{CO}_2$  und Aceton abspaltet:





Ein Teil der Citronensäure wird aber verkohlt und die Kohle wirkt reduzierend auf die Schwefelsäure, so daß  $\text{SO}_2$  entwickelt wird.

3. Silbernitrat erzeugt in neutralen Lösungen eine flockige, weiße Fällung von Silbercitrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Ag}_3$ ), leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Durch Erhitzen der ammoniakalischen Lösung auf  $60^\circ \text{C}$  entsteht kein Silberspiegel (Unterschied von Weinsäure); erhitzt man aber die Lösung zum Sieden, so fällt nach und nach Silber aus.

4. Barium- und Calciumchlorid erzeugen in neutraler Lösung keine Fällung (Unterschied von Weinsäure). Fügt man aber zu der mit überschüssigem Chlorcalcium versetzten Lösung Ätznatron, so entsteht sofort eine flockige Fällung von tertiärem Calciumcitrat, unlöslich in Kalilauge, leicht löslich in Chlorammonium. Kocht man die chlorammoniumhaltige Lösung, so scheidet sich das Calciumcitrat kristallinisch aus und ist nun nicht mehr löslich in Chlorammonium.

5. Kalkwasser im Überschuß erzeugt in neutralen Citratlösungen keine Fällung, dagegen fällt in der Hitze dreibasisches Calciumcitrat als flockig weißer Niederschlag aus, der sich beim Abkühlen der Lösung fast vollständig wieder löst.

6. Bleiacetat fällt sowohl aus Lösungen der freien Säure, als aus denen der neutralen Salze weißes amorphes Bleicitrat  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{Pb}_3 + \text{H}_2\text{O})]$ .

7. L. Stahres Reaktion auf Citronensäure.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> L. Stahre, Z.f. analyt. Ch. 36, 195 (1897); ferner Alfred Wöhlk, ebenda 41, 77 (1902).



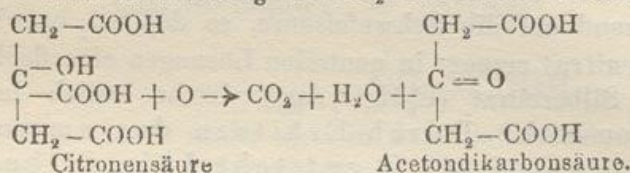
Man versetzt eine Lösung von freier Citronensäure in Wasser oder eines Citrats in ganz verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure (nicht Salzsäure) mit 2—5 Tropfen einer  $\frac{1}{10}$  n Kaliumpermanganatlösung und erhitzt kurze Zeit auf 30—40° (ja nicht kochen!) Sobald die Lösung sich braun färbt oder durch geringes Ausscheiden von Braunstein trübt, fügt man 1—2 Tropfen Ammonoxalatlösung hinzu und ca. 1 ccm 10%ige Schwefelsäure, wobei die Flüssigkeit wasserhell wird. Nun setzt man einige Tropfen Bromwasser<sup>1)</sup> hinzu, was besser vor dem Zusatz des Permanganats geschieht, wobei eine deutlich kristallinische Fällung von Pentabromaceton entsteht.

Die Reaktion ist ebenso empfindlich wie die folgende, indem man nach Wöhler 0.3 mg Citronensäure in 1 ccm Wasser nach derselben nachweisen kann<sup>2)</sup>

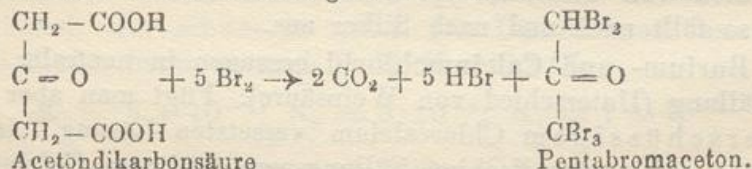
<sup>1)</sup> Um eine Verdünnung der Lösung zu vermeiden, empfiehlt R. Kunz anstatt Bromwasser, einen Kristall von Kaliumbromid zu verwenden, der bei Gegenwart von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure die nötige Brommenge liefert. Z. f. analyt. Ch. 54, 127 (1915).

<sup>2)</sup> Bei der Stahreschen Reaktion spielen sich folgende Prozesse ab:

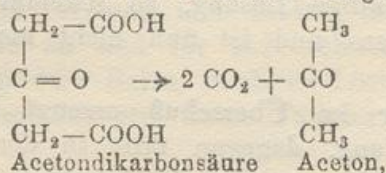
a) Durch das Kaliumpermanganat wird die Citronensäure, nach Wöhler, bei 30—40° C unter Entwicklung von CO<sub>2</sub> zu Acetondikarbonsäure oxydiert:



b) Die Acetondikarbonsäure gibt mit Brom Pentabromaceton:

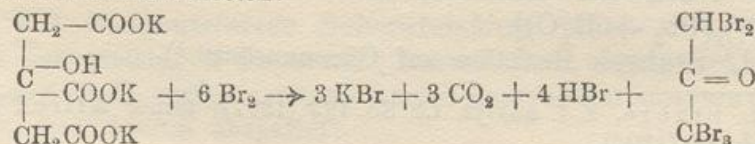


Da aber die Acetondikarbonsäure, unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>, in der Kälte allmählich, in der Hitze rasch in Aceton übergeht,



welches durch Bromwasser nicht bromiert wird, so ist es sehr wichtig, daß man die vorgeschriebene Temperatur von 30 bis 40° nicht überschreitet.

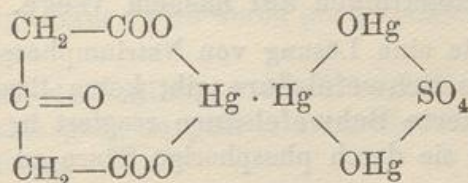
Die Citrate geben mit Brom ohne vorherige Oxydation mit Permanganat direkt Pentabromaceton:





Auch bei Gegenwart von Weinsäure, Apfelsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure gelingt die Reaktion leicht, nur muß man etwas mehr Permanganat anwenden.

8. Merkurisulfat. Denigès<sup>1)</sup> Reagens: 5 g Quecksilberoxyd löst man in einer Mischung von 100 ccm Wasser und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Man versetzt die Citronensäure enthaltende Lösung mit  $\frac{1}{20}$  Volumen des obigen Reagens, erhitzt zum Sieden und fügt dann drei bis zehn Tropfen einer  $\frac{1}{10}$  n. Permanganatlösung hinzu. Es entsteht sofort eine weiße kristallinische Fällung:

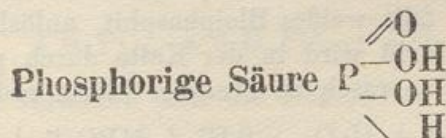


Der gewaschene Niederschlag löst sich in Natriumchloridlösung unter Bildung von Mercurichlorid und Acetondikarbonsäure, die mit wenig Ferrichlorid eine himbeerrote Färbung gibt. Die Reaktion ist sehr empfindlich; 0.5 g Citronensäure in 1 Liter geben die Reaktion noch deutlich.

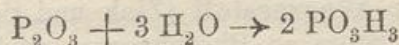
Diese Reaktion ist keine spezifische Reaktion auf Citronensäure, da sie bei allen Katoverbindungen eintritt.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Citrate verhalten sich beim Glühen genau wie Tartrate.



Entstehung. Durch langsame Verbrennung von Phosphor an der Luft bildet sich das Phosphortrioxyd, das Anhydrid der phosphorigen Säure, das mit kaltem Wasser die phosphorige Säure liefert:



Noch leichter erhält man sie durch Zersetzen der Trihalogenverbindungen mit Wasser:



Man entfernt die Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen und das Wasser durch Erhitzen auf 180°. Läßt man dann erkalten, so

<sup>1)</sup> Compt. rend. 138, 32 und Z. f. analyt. Ch. 38 (1899), S. 718 und 40 (1901), S. 121.



erstarrt die Masse kristallinisch zu einer bei 70° schmelzenden, zerfließlichen Substanz. Die wässrige Lösung stellt eine mittelstarke zweibasische Säure dar, deren Dissoziationskonstanten die folgenden Werte haben:

$$K_1 = 5 \cdot 10^{-2}; K_2 = 2 \cdot 10^{-5}$$

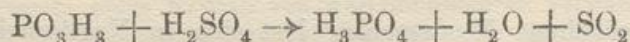
Löslichkeitsverhältnisse. Nur die Phosphite der Alkalien sind in Wasser löslich; in Säuren sind alle löslich.

### Reaktionen auf nassem Wege.

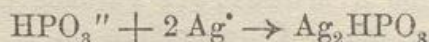
Man verwende eine Lösung von Natriumphosphit.

1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion.

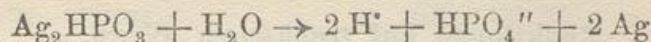
2. Konzentrierte Schwefelsäure reagiert in der Kälte nicht; in der Hitze wird sie durch phosphorige Säure zu schwefliger Säure reduziert.



3. Silbernitrat erzeugt zunächst eine weiße Fällung von Silberphosphit:



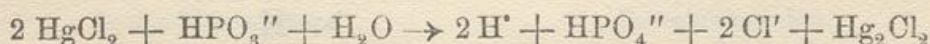
welches bei Anwendung von konzentrierter Lösung schon in der Kälte, bei verdünnten Lösungen erst in der Wärme schwarzes metallisches Silber abscheidet:



4. Bariumchlorid fällt weißes Bariumphosphit, löslich in allen Säuren.

5. Bleiacetat fällt weißes Bleiphosphit, unlöslich in Essigsäure.

6. Merkurichlorid wird in der Kälte durch phosphorige Säure langsam, in der Hitze rasch zu Merkurochlorid reduziert:



Ist die phosphorige Säure im Überschuß vorhanden, so geht die Reduktion in der Wärme (nicht in der Kälte) weiter, unter Abscheidung von grauem metallischen Quecksilber.

7. Naszierender Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) reduziert die phosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff,



der an seinem lauchartigen Geruch und seinem Verhalten zu Silberion erkannt werden kann. Mit verdünnter Silbernitratlösung entsteht schwarzes, sehr schwer lösliches, aber wenig beständiges Silberphosphid  $\text{Ag}_3\text{P}$ . Die Unbeständigkeit der Verbindung ist darauf zurückzuführen, daß das Kation der Verbindung viel elektropositiver ist als das Anion und somit dieses oxydieren kann, während das Silberion selbst zu Metall reduziert wird. Nach einigem Stehen findet



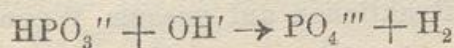
man in der Lösung neben grauem metallischen Silber phosphorige und Phosphorsäure

Festes Silbernitrat wird durch Spuren von Phosphorwasserstoff gelb gefärbt. Mit mehr Phosphorwasserstoff vertieft sich die Farbe und geht schließlich in Schwarz über. Vgl. das analoge Verhalten von  $\text{AsH}_3$ .

Zündet man das Gemisch von Phosphorwasserstoff und Wasserstoff, das man aus einer Röhre mit Platinspitze ausströmen läßt, an, so brennt er mit smaragdgrüner Flamme.<sup>1)</sup>

8. Schweflige Säure wird durch phosphorige Säure zu Schwefelwasserstoff reduziert.

9. Konzentrierte Kalilauge. Kocht man ein Phosphit mit ganz konzentrierter Kalilauge<sup>2)</sup>, so geht es unter Entwicklung von Wasserstoff in Phosphat über:

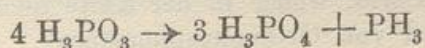


Mit verdünnter Kalilauge findet keine Wasserstoffentwicklung statt.

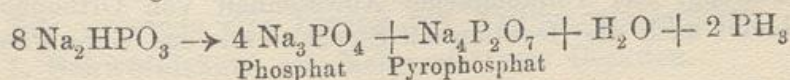
10. Jodlösung wird in bikarbonatalkalischer Lösung von Phosphiten rasch reduziert, in saurer Lösung dagegen nur sehr langsam (Unterschied von Hypophosphiten, die rascher in der sauren Lösung reduzieren).

#### Verhalten auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen der phosphorigen Säure tritt korrelative Oxydation und Reduktion zu Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff ein:



Ganz analog verhalten sich die Phosphite:



#### Metaphosphorsäure $(\text{HPO}_3)_n$ .

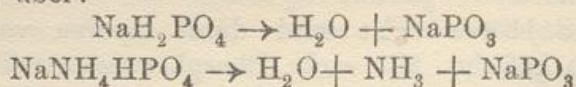
Bildung: Durch Glühen von Phosphorsäure in der Platinschale erhält man die glasige Metaphosphorsäure von der Formel  $(\text{HPO}_3)_n$ . Je nach der Darstellung scheint der durch den Index  $n$  charakterisierte Polymerisationsgrad etwas variabel zu sein. Verschiedene Beobachtungen weisen auf einen Wert von  $n = 4$  hin. Auch beim Lösen von Phosphorpentoxyd in kaltem Wasser wird Metaphosphorsäure erhalten.

<sup>1)</sup> Reaktion von Blondlot-Dusart, Z. f. anal. Ch., I, S. 29.

<sup>2)</sup> Es muß festes KOH vorhanden sein, sonst findet keine Wasserstoffentwicklung statt.



Primäre Phosphate und „Phosphorsalz“ gehen beim Glühen in Metaphosphat über:



In wässriger Lösung ist die Metaphosphorsäure eine mittelstarke Säure. Die Hydratation geht schon in der Kälte, rascher in der Hitze vonstatten und führt schließlich zur Bildung von Orthophosphorsäure. Ob hierbei die Pyrophosphorsäure als Zwischenstufe gebildet wird, ist noch nicht genauer untersucht worden.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Metaphosphate der Alkalien und des Magnesiums sind löslich in Wasser; die übrigen Salze sind darin schwer- bis unlöslich, lösen sich aber leicht in Salpetersäure, überschüssiger Metaphosphorsäure und überschüssigem Alkalimetaphosphat.

#### Reaktionen auf nassem Wege.

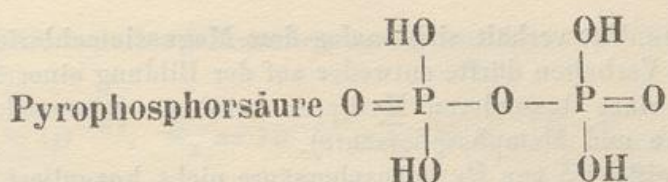
Man verwende eine Lösung von Natriummetaphosphat.

1. Schwefelsäure gibt keine sichtbare Reaktion.
2. Silbernitrat fällt weißes Silbermetaphosphat, löslich in Ammoniak und Mineralsäure.
3. Bariumchlorid fällt flockiges weißes Bariummetaphosphat, löslich im Überschuß von Natriummetaphosphat.
4. Kupfersulfat fällt grünlichweißes Kupfermetaphosphat, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und Metaphosphat. In der Wärme wird der Niederschlag in Essigsäure schwerer löslich.
5. Magnesiumchlorid erzeugt auch in Gegenwart von Ammoniak und Ammonchlorid, weder in der Kälte noch beim Kochen eine Fällung (Unterschied von Orthophosphorsäure).
6. Ammonmolybdat erzeugt in der kalten salpetersauren Lösung keine Fällung. Bei vollkommener Abwesenheit von Orthophosphorsäure bleibt auch die Reaktion mit Strychninsalz aus (siehe Phosphorsäure).
7. Naszierender Wasserstoff reduziert die Metaphosphorsäure ebensowenig wie die Phosphorsäure.
8. Eiweißlösung wird von Metaphosphorsäure oder essigsaurer Metaphosphatlösung noch in sehr verdünnten Lösungen koaguliert. Diese Reaktion weist auf die polymere Struktur der Metaphosphorsäure hin.

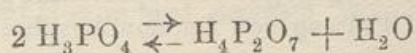
#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Alkalimetaphosphate bilden im geschmolzenen Zustand eine glasartige Masse, welche viele Metalloxyde mit charakteristischer Farbe unter Bildung von Orthophosphat auflöst (Phosphorsalzperlen, siehe Phosphorsäure). Durch Schmelzen mit Soda werden die Metaphosphate in Orthophosphate verwandelt.



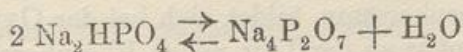


Die vierwertige Pyrophosphorsäure entsteht durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 213° C nach:



Beim Stehen der wässerigen Lösung, rascher beim Kochen derselben erfolgt wieder Wasseraufnahme zur Rückbildung der Phosphorsäure. Die Pyrophosphorsäure bildet eine weiche glasige Masse. In wässeriger Lösung ist sie eine mittelstarke Säure mit ausgesprochen stufenweiser Dissoziation. Die vier Konstanten sind:  $K_1 = 1.4 \cdot 10^{-1}$ ;  $K_2 = 1.1 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_3 = 2.9 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_4 = 3.6 \cdot 10^{-9}$ . Danach reagiert das Ion  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{''}$  neutral gegen Methylorange, das Ion  $\text{HP}_2\text{O}_7^{'''}$  neutral gegen Phenolphthalein.

Die Salze der Pyrophosphorsäure erhält man durch Glühen der sekundären Phosphate:



Löslichkeitsverhältnisse. Die Pyrophosphate der Alkalien sind löslich in Wasser, alle übrigen, besonders solche von vierwertigen Ionen sind darin schwer bis unlöslich. In Mineralsäure lösen sich alle Pyrophosphate, viele auch leicht in überschüssigem Pyrophosphat<sup>1)</sup>.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumpyrophosphat.

1. Schwefelsäure gibt keine sichtbare Reaktion.
2. Silbernitrat fällt flockiges, weißes  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , löslich in Ammoniak und Salpetersäure.
3. Bariumchlorid gibt einen flockigen, weißen Niederschlag unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren (Unterschied von Phosphorsäure).
4. Magnesiumchlorid erzeugt in der Kälte eine weiße Fällung, löslich in Essigsäure. Bei längerem Erhitzen der essigsauren Lösung auf dem Wasserbad wird alle Pyrophosphorsäure als Magnesiumsalz gefällt und löst sich dann auch beim Abkühlen nicht mehr in der Essigsäure, dagegen in überschüssigem Pyrophosphat.

<sup>1)</sup> Über die Löslichkeitsverhältnisse weiterer Pyrophosphate orientiert R. Schenck in Abegg, Handbuch III, 3, S. 445.



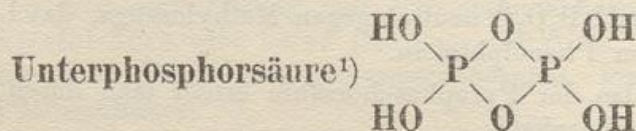
5. Zinksulfat verhält sich analog dem Magnesiumchlorid. Dieses merkwürdige Verhalten dürfte entweder auf der Bildung einer isomeren Form oder eines besonderen Hydrates beruhen (Unterschied von Phosphorsäure und Metaphosphorsäure).

6. Eiweiß wird von Pyrophosphorsäure nicht koaguliert (Unterschied von Metaphosphorsäure).

7. Ammonmolybdat erzeugt in der Kälte keine Fällung. Schon nach kurzem Erwärmen aber ist genügend Phosphorsäure gebildet, um Gelbfärbung und bald darauf Fällung von Ammonphosphormolybdat zu geben.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Schmelzen mit Soda gehen die Pyrophosphate in Orthophosphate über:



Die Unterphosphorsäure bildet sich bei der Oxydation von feuchtem, weißem Phosphor an der Luft neben Phosphorsäure, phosphoriger und unterphosphoriger Säure. Reichliche Mengen davon entstehen aber nur bei einer Temperatur von ca. 5° C. Aus dem Gemisch der Säuren kristallisiert das relativ schwer lösliche Natriumsubphosphat allein aus.

Außerdem entsteht Unterphosphorsäure bei der Oxydation des weißen Phosphors mit Silbernitrat und Kupfernitrat.

Für die Darstellung eignet sich besonders die Methode von Probst<sup>2)</sup>. Man trägt in eine Lösung von 0.2 Molen NaOH und 1.5 Molen Natriumhypochlorid im Liter roten Phosphor portionenweise bei 5° C ein und isoliert das Natriumsalz. Wichtig ist dabei genaues Einhalten der Konzentrations- und Temperaturverhältnisse.

Eigenschaften. Die Unterphosphorsäure ist ein viel schwächeres Reduktionsmittel als die phosphorige und unterphosphorige Säure.

Die weitgehende Analogie in der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen der Unterphosphorsäure und der Pyrophosphorsäure sowie kryoskopische Messungen an Unterphosphorsäurelösungen sprechen für die bimolekulare Formel  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Endgültig bewiesen wird diese Formel durch Aufnahme der Neutralisationskurve, aus der deutlich ersichtlich ist, daß die Unterphosphorsäure vierbasisch ist<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Unterphosphorsäure wurde von Salzer entdeckt. A. 187, 322 (1877), 194, 30 (1878), 211, 26 (1882).

<sup>2)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 179, 155—60 (1929).

<sup>3)</sup> W. D. Treadwell und G. Schwarzenbach, Helv. 11, 405 (1929).



Die Dissoziationskonstanten berechnen sich aus der Neutralisationskurve zu:

$$K_1 \geq 10^{-2.2}, K_2 = 10^{-2.81}, K_3 = 10^{-7.27}, K_4 = 10^{-10.03}$$

Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit und die geringe Säureempfindlichkeit der Salze der Unterphosphorsäure mit vierwertigen Kationen.

#### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Silbernitrat fällt rein weißes  $\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7$  (Unterschied von Orthophosphorsäure), das in der Hitze rasch, in der Kälte beim Stehen bräunlich wird, ohne daß dabei das Silber reduziert wird (Unterschied von phosphoriger und unterphosphoriger Säure). Der Niederschlag ist in Essigsäure unlöslich, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich.

2. Bariumchlorid fällt weißes Salz, unlöslich in Essigsäure (Unterschied von Phosphorsäure), löslich in Mineralsäuren.

3. Titanisulfat fällt weißes Salz, schwer löslich in konzentrierten Mineralsäuren.

4. Titanosulfat fällt violettes Salz, löslich in Säuren.

5. Uranylacetat fällt gelbes Salz, löslich in verdünnten Säuren.

6. Uranosulfat fällt weißes Salz, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in starken Säuren.

7. Thorinitrat fällt weißes Salz, auch in ganz konz. Säuren schwer löslich.

Die Reaktionen 2, 4, 5 und 6 fallen in  $\frac{1}{1000}$ -n-Lösung noch positiv aus, nicht aber in  $\frac{1}{10000}$ -n-Lösung.

Die Reaktionen 1, 3 und 7 erhält man noch in  $\frac{1}{10000}$ -n-Lösung.

8. Oxydation. Brom und Kaliumpermanganat werden erst in der Hitze langsam entfärbt.

9. Eiweißlösung wird nicht koaguliert (Unterschied von Metaphosphorsäure).

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Die neutralen wasserfreien Salze geben beim Glühen unter Luftabschluß Pyrophosphat und Metallphosphid. Die wasserhaltigen Salze entwickeln Phosphorwasserstoff und Wasserstoff.

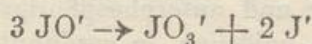
#### Jodsäure $\text{HJO}_3$ .

Vorkommen. Im Chilisalpeter und in geringer Menge im Meerwasser als Natriumjodat. Die beim Raffinieren des rohen Chilisalpeters verbleibende Mutterlange enthält bis zu 25% Natriumjodat.

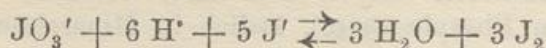


**Bildung.** Die freie Säure entsteht durch Oxydation von Jod mit den stärksten Oxydationsmitteln, z. B. durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure. Die Säure bildet wenig beständige, rhombische Kristalle, die bei 160°C Wasser abgeben und in das beständige Anhydrid  $J_2O_5$  übergehen, das ein weißes Pulver darstellt. In wässriger Lösung ist Jodsäure eine starke Säure, die leicht saure Salze, wie z. B. das  $KJO_3$ ,  $HJO_3$  liefert, was darauf hindeutet, daß die Säure Doppelmoleküle  $H_2J_2O_6$  bildet.

Viel leichter als in saurer Lösung werden Jodide in alkalischer und neutraler Lösung zu Jodaten oxydiert. Charakteristisch ist die Unbeständigkeit der Hypojodite, die schon in der Kälte rasch in Jodat und Jodid zerfallen nach:



Mit Jodion erfolgt in saurer Lösung Jodausscheidung nach der umkehrbaren Reaktion



Werden durch Zusatz von Alkali die Wasserstoffionen entfernt, so verläuft die Reaktion von rechts nach links.

**Löslichkeitsverhältnisse.** Die Jodate der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen Jodate sind darin schwer bis unlöslich.

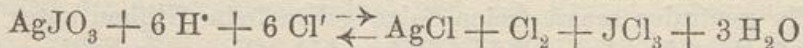
Löslichkeit von einigen Jodaten in je 100 g Wasser von 20°C:

$Mg(JO_3)_2 \cdot 4 aq$	7.7 g	$AgJO_3$	0.0039 g
$Ca(JO_3)_2 \cdot 6 aq$	0.28 g	$TlJO_3$	0.0578 g
$Sr(JO_3)_2$	—	$Pb(JO_3)_2$	0.0018 g
$Ba(JO_3)_2$	0.022 g	$La(JO_3)_3$	0.168 g (bei 25°C)

### Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Schwefelsäure**, weder verdünnte noch konzentrierte, wirkt bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln zersetzend auf Jodsäure ein.

2. **Silbernitrat** fällt weißes, käsiges Silberjodat, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak. Durch Erhitzen des Silberjodats mit Salzsäure wird Chlor und Chlorjod entwickelt, während das Silber als Silberchlorid zurückbleibt:



3. **Bariumchlorid** fällt weißes Bariumjodat.

4. **Bleiacetat** fällt weißes Bleijodat.

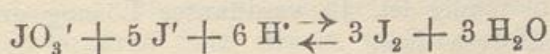
5. **Thoriumnitrat** fällt weißes kristallinisches Thoriumjodat, fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure. (Wesentlich leichter löslich sind die Jodate der seltenen Erden.)

**Bemerkung.** Die schwer löslichen Jodate sind wegen der Stärke der Jodsäure allgemein wenig säureempfindlich.



## 6. Reduktionsmittel:

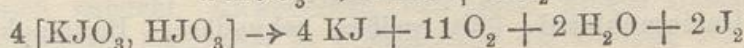
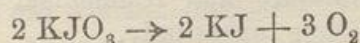
a) Jodion reduziert in saurer Lösung unter Abscheidung von Jod nach



b) Schweflige Säure in unzureichender Menge reduziert ebenfalls unter Jodausscheidung; ein Überschuß reduziert weiter bis zum Jodid ohne vorübergehender Jodausscheidung.

## Reaktionen auf trockenem Wege.

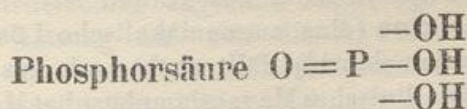
Auf der Kohle erhitzt, verpuffen die Jodate, aber weniger lebhaft als die Chlorate; durch Erhitzen werden alle zersetzt, teils mit, teils ohne Jodausscheidung. So zerfallen die neutralen Jodate der Alkalien glatt in Jodid und Sauerstoff, während die Bijodate hierbei Jod abscheiden:



## Gruppe IV.

Silbernitrat erzeugt in neutraler Lösung gefärbte Niederschläge, löslich in Salpetersäure.

Bariumchlorid erzeugt ebenfalls in Salpetersäure lösliche Fällungen.



Die Orthophosphorsäure oder Phosphorsäure wird durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure erhalten. Durch Lösen von Phosphorpentoxyd in Wasser entsteht zunächst Metaphosphorsäure, die dann aber beim Kochen rasch unter Wasseraufnahme in die Orthophosphorsäure übergeht. Bei 150° C eingedampft, erhält man die Säure als sirupöse Flüssigkeit, die allmählich zu rhombischen Kristallen erstarrt vom Schmelzpunkt 38.6° C.

Von der konzentrierten Säure wird Zellulose in der Kälte unter Abbau gelöst. In der Hitze greift die konzentrierte Säure Glas und Porzellan stark an. Die Phosphorsäure ist eine mittelstarke Säure mit ausgesprochen stufenweiser Dissoziation. Die drei Dissoziationskonstanten der Säure sind:  $K_1 = 10^{-1.96}$ ,  $K_2 = 10^{-6.7}$ ,  $K_3 = 10^{-12.44}$ . Dementsprechend bildet die Phosphorsäure Mono-, Di- und Trimetallsalze mit den Anionen  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ ,  $\text{HPO}_4''$  und  $\text{PO}_4'''$ . Den Dissoziationskonstanten entsprechend sind die Alkalisalze des Monophosphations



gegen Methylorange neutral. Die Alkalisalze des Diphosphations sind gegen Phenolphthalein neutral, während das Triphosphation nur in starker Lauge beständig ist. In verdünnter Lösung erfolgt praktisch quantitative Hydrolyse nach

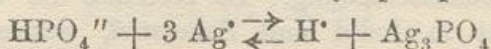


#### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Dinatriumphosphat.

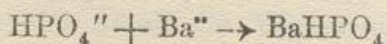
1. Schwefelsäure, verdünnte und konzentrierte, bewirkt keine sichtbare Reaktion. Die Phosphorsäure wird aus ihren Salzen freigesetzt.

2. Silbernitrat erzeugt eine gelbe Fällung von tertiärem Silberphosphat (Unterschied von Meta- und Pyrophosphorsäure):

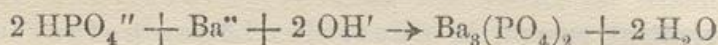


leicht löslich in Mineralsäure und Ammoniak. Die Fällung ist also nur in neutraler Lösung quantitativ.

3. Bariumchlorid fällt weißes, sekundäres Bariumphosphat:

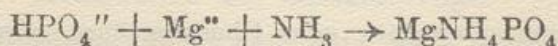


Bei Gegenwart von Ammoniak fällt das tertiäre Salz:



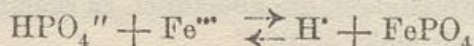
Das Bariumphosphat sowie das entsprechende Calcium- und Strontiumsalz sind leicht löslich in Mineralsäuren und auch in Essigsäure (Unterschied von den Kationen der dreiwertigen Metalle, der um so prägnanter wird, je edler das Kation ist).

4. Magnesiamixtur (eine ammoniakalische Lösung von Ammonchlorid und Magnesiumchlorid) fällt auch noch aus sehr verdünnten Lösungen weißes kristallinisches Magnesiumphosphat  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



praktisch unlöslich in verdünntem, ca. 2%igem Ammoniak, leicht löslich dagegen selbst in ganz schwachen Säuren.

5. Ferrichlorid erzeugt auch noch in essigsaurer Lösung eine gelblichweiße Fällung von tertiärem Ferriphosphat:



Die freiwerdenden Wasserstoffionen hemmen die vollständige Fällung. Zusatz von Mineralsäure löst den Niederschlag. Stumpft man aber die freie Säure durch vorsichtigen Zusatz von Natriumacetat bis auf  $\text{pH} = 3 - 4$  ab, so wird die Fällung quantitativ.

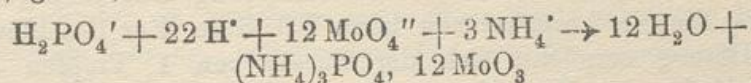
Ein großer Überschuß an Ferrichlorid wirkt lösend durch seine Azidität; ein großer Überschuß an Alkaliacetat wirkt in der Kälte lösend durch Bildung von Ferriacetatkomplexen (siehe Seite 142). Man führt daher die Fällung bei Siedehitze mit möglichst geringem



Überschuß an Ferrichlorid aus und filtriert die heiße Lösung, so erhält man ein von Eisen und Phosphorsäure freies Filtrat.

6. **Wismutnitrat** fällt einen seidenglänzenden weißen, kristallinen Niederschlag von tertiärem Salz, der in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich ist.

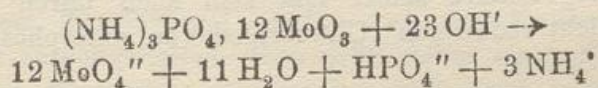
7. **Ammonmolybdat** in großem Überschuß fällt aus salpetersaurer Lösung, in der Kälte nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen, gelbes, kristallinisches Ammoniumphosphormolybdat:



Der Niederschlag enthält je nach der Darstellung wechselnde Mengen von Kristallwasser und freie Salpetersäure, die beide bei 160°C vollständig entweichen.

Diese Reaktion ist derjenigen auf Arsensäure völlig analog mit dem Unterschied, daß das Ammoniumarsenmolybdat nur in der Siedehitze rasch entsteht. Anwesenheit von einem großen Überschuß an Ammoniumnitrat begünstigt in hohem Maße die Bildung des Niederschlages.

Der Niederschlag löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak bei einer Alkalität, die dem Umschlagpunkt des Phenolphthaleins entspricht:



Die Bildung der komplexen Molybdänphosphorsäure (Heteropolysäure), die dem Niederschlag zugrunde liegt, zeigt sich durch intensive Gelbfärbung der Lösung an. Für die Anwesenheit der Phosphorsäure ist dieselbe aber noch nicht charakteristisch, da analog gebaute Heteropolysäuren von gelber Farbe auch mit Arsensäure und Kieselsäure gebildet werden.

Wird das Ammonium in dem Niederschlag durch andere geeignete Kationen ersetzt, so läßt sich die Empfindlichkeit der Reaktion noch gewaltig steigern. Wesentlich empfindlicher wird die Reaktion z. B. mit Rubidium-, Cäsium- und vor allem mit Strychninsalzen.

Versetzt man eine hochverdünnte salpetersaure Phosphatlösung mit einem Überschuß von Ammonmolybdat und Strychninsulfat, so entsteht selbst in den verdünntesten Lösungen eine weiße Trübung, die sich als flockiger Niederschlag langsam absetzt. Die Reaktion eignet sich zum Nachweis der Phosphorsäure im Trinkwasser. Über die Ausführung der Reaktion als nephelometrische Methode vgl. Kleinmann, Biochem. Zeitschr. 147, 43 (1926).

8. **Reduktionsmittel.** Die Reduktion der Molybdatstufe zu dem äußerst farbkräftigen Molybdänblau, erfolgt bei der Phosphormolybdän-säure (und allgemein bei den komplexen Molybdänsäuren) viel leichter



als beim einfachen Molybdat. Bei passender Wahl des Reduktionsmittels und der Versuchsbedingungen wird nur die Molybdänphosphorsäure reduziert, nicht aber das einfache Molybdat, so daß die Blaufärbung als empfindlicher Nachweis für die Phosphorsäure dienen kann.<sup>1)</sup>

Zur Ausführung der Reaktion verwendet man:

a) Ein Gemisch von 100 *ccm* 100%iger, reinsten Ammonmolybdatlösung, die mit 300 *ccm* 50 volumprozentiger Schwefelsäure verdünnt wird.

b) Eine frisch bereitete Stannochloridlösung, erhalten durch Lösen von 0.1 *g* Zinn in 2 *ccm* reinsten konz. Salzsäure. Zur Beschleunigung der Auflösung empfiehlt sich der Zusatz von 1 Tropfen 4%iger Kupfersulfatlösung. Nach der Auflösung verdünnt man mit Wasser auf 10 *ccm* und bewahrt die Lösung in einem geschlossenen Gefäß auf zur Vermeidung von Oxydation durch den Luftsauerstoff.

Zur Prüfung auf Phosphorsäure versetzt man mit 1—2 *ccm* Molybdatlösung und 2—3 Tropfen Stannochlorid, verdünnt noch mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen und beobachtet während 1—2 Minuten. Blaufärbung zeigt Phosphorsäure an. Der Blindversuch mit den Reagenzien darf nur eine schwach blaustiche Lösung ergeben. Wenn die Blindprobe deutliche Blaufärbung geben sollte, sind die Reagenzien zu erneuern. Vgl. auch die analoge Prüfung auf Kieselsäure.

Die Phosphorsäure selbst läßt sich auch durch naszierenden Wasserstoff nicht reduzieren (Unterschied von unterphosphoriger und phosphoriger Säure).

9. Bleiacetat fällt weißes tertiäres Bleiphosphat, faßt unlöslich in Essigsäure.

10. Merkuronitrat fällt weißes Merkurphosphat, unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren.

11. Zinksulfat fällt weißes, flockiges Zinkphosphat, leicht löslich in Essigsäure. Beim Kochen der Lösung scheidet sich der Niederschlag nicht wieder aus (Unterschied von Pyrophosphorsäure).

In ammoniakalischer, ammonchloridhaltiger Lösung entsteht beim Erwärmen grobkristallinisches Zinkammoniumphosphat  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ .

12. Metazinnsäure Trägt man in eine stark salpetersaure Lösung eines Phosphats, die möglichst frei von Chloriden sein soll, eine Suspension von Metazinnsäure ein, so adsorbiert diese beträchtliche Mengen der Phosphorsäure. Mit einem großen Überschuß an Metazinnsäure kann die Phosphorsäure quantitativ gefällt und auf diese Weise von den anwesenden Kationen getrennt werden.

Nach A. Reynoso<sup>2)</sup> kann man das Fällungsmittel, die Meta-

<sup>1)</sup> R. P. Bell und Doisy, Journ. of biol. Chem. 44, 55 (1920). Für weitere Literatur siehe Mikrochemie 5, 140 (1929) und Hugo Freund, Wetzlar, Leitfaden der kolometrischen Methoden.

<sup>2)</sup> J. prakt. Ch. 54, 261 (1851).



zinnssäure in der salpetersauren Phosphatlösung erzeugen, indem man einen Überschuß von metallischem Zinn darin auflöst. Zu dem Zweck dampft man die Lösung zweimal mit je 10 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  zur Trockene, um die Chloride in Nitrate zu verwandeln, nimmt den Rückstand mit ca. 10 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  auf und trägt nach und nach 1 g chemisch reines Zinn in die Lösung ein, das sich rasch unter Bildung von Metazinnsäure löst. Man kocht die Lösung noch etwas ein und spült dann den Niederschlag mit 100 ccm Wasser in einen engen Zylinder, in welchem man über Nacht absitzen läßt. Die überstehende Lösung, welche nun frei von Phosphorsäure ist, wird nun vorsichtig abgehebert.

Einfacher gestaltet sich die Entfernung von Phosphorsäure, wenn man nach dem Vorschlag von W. Mecklenburg<sup>1)</sup> die Lösung mit einer Suspension von fertig gebildeter Metazinnsäure behandelt.

Zu dem Zweck fügt man zu der Lösung, die auf 100 ccm ca. 15 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  enthalten soll, ca. 1—2 g Zinndioxydhydrat, erhitzt eine Viertelstunde zum lebhaften Sieden, läßt etwas absitzen und filtriert durch ein gewöhnliches Filter. Das Filtrat wird in derselben Weise mit einer neuen Probe von Zinnsäurehydrat behandelt, bis mit Ammonmolybdat keine Phosphorsäure mehr in der Lösung nachgewiesen werden kann.

Von dem Zinnsäuregel werden von den Kationen Eisen und Titan leicht zurückgehalten. Man prüft daher einen Teil des Zinnsäuregels mit Ferrocyan auf Ferriion, und einen anderen Teil mit Wasserstoffsuperoxyd auf Titanion.

Zur Darstellung des Zinnsäurehydrats verfährt man nach W. Mecklenburg wie folgt: In eine Lösung von 75 ccm konz.  $\text{HNO}_3$ , die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, trägt man bei 0° C 15 g granuliertes Zinn unter lebhaftem Umschütteln portionenweise ein. Hierauf gießt man die erhaltene kolloidale Lösung in 1 l Wasser, wobei sich Zinndioxydhydrat quantitativ ausscheidet. Man läßt den Niederschlag absitzen, wäscht mehrmals durch Dekantieren und schließlich auf einem Filter bis fast zum Verschwinden der sauren Reaktion mit heißem Wasser. Den gallertigen Niederschlag läßt man nun abtropfen und bewahrt ihn in einer weithalsigen Flasche in feuchtem Zustand auf.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

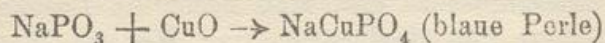
Die Tertiären Alkaliphosphate schmelzen ohne Zersetzung, die sekundären Salze unter Wasserabgabe und Bildung von Pyrophosphat, die primären Salze unter Bildung von glasigem Metaphosphat.

Das  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , das sog. Phosphorsalz verhält sich we-

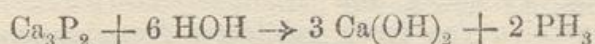
<sup>1)</sup> Z. anal. Ch. 52, 293 (1913).



gen der Zersetzlichkeit des Ammoniums beim Erhitzen wie ein primäres Alkaliphosphat und bildet dementsprechend Metaphosphat  $\text{NaPO}_3$ . Beim Glühen einer kleinen Probe Phosphorsalz am Platindraht erhält man einen Tropfen Metaphosphatglas, die sog. Phosphorsalzperle, welche die Eigenschaft besitzt, manche Metalloxyde unter Bildung von gefärbten Orthophosphaten zu lösen, z. B.:



Wasserfreie Phosphate werden beim Erhitzen mit Magnesium zu Phosphiden reduziert. Beim Anhauchen bildet sich dann durch die Wirkung der Feuchtigkeit Phosphorwasserstoff, leicht erkenntlich an dem lauchartigen Geruch:



### Phosphor P. At.-Gew. = 31.04.

Ordnungszahl 15; Wertigkeit 3 und 5; Umwandlungswärme P, weiß in P, rot = 3.7 Kal.

	P, weiß	P, rot	P, metallisch
Dichte	1.83	2.15—2.34	2.33
Atomvolumen	17.34	14.44—13.26	13.32
Schmelzpunkt	44.2	592 unter Druck	—

Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nur in Form von Phosphaten, von denen das Calciumphosphat das wichtigste ist. Hexagonal kristallisierend kommt es als Apatit  $\text{Ca}_5(\text{Cl}, \text{F})(\text{PO}_4)_3$  und in unreinem Zustand als Phosphorit vor. Die Phosphate sind notwendige Pflanzennährstoffe. Man findet sie daher allgemein in der Ackererde. Das Calciumphosphat bildet in der Hauptsache den mineralischen Bestandteil der Zähne und Knochen.

Eigenschaften. Der Phosphor kommt in einer weißen und giftigen Form vor, die sehr reaktionsfähig ist und außerdem in weniger reaktionsfähigen Modifikationen von roter bis schwarzer Farbe, die nicht giftig sind. Die sämtlichen Modifikationen liefern beim Verdampfen identischen Dampf, der aus  $\text{P}_4$ -Molekülen besteht. Bei der Kondensation des Dampfes entsteht primär der weiße giftige Phosphor, als eine bei Zimmertemperatur metastabile Form. Die Umwandlung in den roten Phosphor erfolgt unter dem Einfluß von Licht schon bei Zimmertemperatur, unter dem Einfluß von Katalysatoren, wie z. B. Jodphosphor, wird die Umwandlung wenig über  $100^\circ \text{C}$  merklich, rasch geht die Umwandlung unterhalb vom Siedepunkt des Phosphors, im Bereich von  $250\text{—}260^\circ \text{C}$  oder bei höherer Temperatur unter Druck.



Der weiße Phosphor schmilzt bei  $44^{\circ}\text{C}$  und entzündet sich an der Luft in der Nähe von  $60^{\circ}\text{C}$ . Um die Oxydation zu verhindern, bewahrt man ihn unter Wasser auf.

In Lösungsmitteln von geringer dielektrischer Konstante, also hauptsächlich organischen Flüssigkeiten, ist der weiße Phosphor im Gegensatz zu der roten und metallischen Modifikation beträchtlich löslich. Den großen Unterschieden der Löslichkeit entsprechend, zeigt der weiße Phosphor auch bei weiten den tiefsten Schmelzpunkt und Siedepunkt der verschiedenen Phosphormodifikationen. In der folgenden Tabelle sind einige Löslichkeitsdaten vom weißen Phosphor zusammengestellt.

Löslichkeit des weißen Phosphors.

Lösungsmittel	Löslichkeit in Gewichtsprozenten	Temperatur
Schwefelkohlenstoff	89.8	10
Benzol	3.1	18
Paraffin	1.55	15
Äthyläther	1.23	15.5
Äthylalkohol, absolut	0.31	Zimmertemp.
Essigsäure	0.105	15

Durch Salpetersäure und Chlorwasser wird der weiße Phosphor leicht zu Phosphorsäure oxydiert. Auffallend langsam erfolgt die Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure.

An feuchter Luft oxydiert sich der weiße Phosphor ziemlich rasch unter Bildung von unterphosphoriger und phosphoriger Säure. Bei Temperaturen wenig über  $0^{\circ}\text{C}$  entsteht hauptsächlich Unterphosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ .

Gibt man zu einer Lösung von weißem Phosphor in Benzol oder Schwefelkohlenstoff verdünntes Silbernitrat, so entsteht an der Grenze der beiden Lösungen sofort ein flockiger Niederschlag von schwarzem Silberphosphid (sehr empfindliche Reaktion). Der Niederschlag zersetzt sich allmählich zu grauem, metallischem Silber und Oxyssäuren des Phosphors. Dementsprechend wird feuchtes Silbernitratpapier auch von Phosphordämpfen gebräunt<sup>1)</sup>.

Charakteristisch für den weißen Phosphor ist seine Zersetzung durch heiße konzentrierte Kalilauge, wobei Phosphorwasserstoff und Hypophosphit gebildet werden.

Der rote Phosphor unterscheidet sich vom weißen Phosphor durch seine Unlöslichkeit in Benzol und Schwefelkohlenstoff und seine Indifferenz gegen Kalilauge. Er oxydiert sich nicht an der

<sup>1)</sup> Diese sehr empfindliche Reaktion rührt von Scheurer her. Ann. Ch. u. Phys. 112, 214 (1859).



Luft, leuchtet daher nicht im Dunkeln und entzündet sich erst bei  $256^{\circ}\text{C}$ . Von Salpetersäure wird er leicht zu Phosphorsäure, von Hypochloritlösung weitgehend zu Subphosphat oxydiert.

Den hellroten Phosphor erhält man nach Schenk<sup>1)</sup> durch stundenlanges Erhitzen einer Auflösung von weißem Phosphor in Phosphorbromür am Rückflußkühler. Der so ausgeschiedene Phosphor ist von hellroter Farbe, nicht giftig, aber von großer Reaktionsfähigkeit, wodurch er sich von dem roten Phosphor unterscheidet; so löst er sich in konzentrierter Kali- oder Natronlauge unter stürmischer Entwicklung von Phosphorwasserstoff, ja noch leichter als der weiße Phosphor. Mit starkem Ammoniak übergossen färbt er sich schwarz.

Den schwarzen Phosphor erhält man, indem man roten Phosphor und Blei im zugeschmolzenen Rohr auf Rotglut erhitzt und die Masse nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei das Blei gelöst wird und der schwarze Phosphor zurückbleibt, der beim Erhitzen auf  $360^{\circ}\text{C}$  über die Dampfphase wieder in farblosen Phosphor verwandelt werden kann.

Der Phosphor kommt in vielen organischen Substanzen vor. Um ihn darin nachzuweisen, erhitzt man die Verbindung im Rohr mit rauchender Salpetersäure, wobei die organische Verbindung zerstört und der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert wird, die man mittels der oben geschilderten Reaktionen nachweist.

#### Nachweis des weißen giftigen Phosphors nach E. Mitscherlich.<sup>2)</sup>

Dieser sehr empfindliche Nachweis gründet sich darauf, daß weißer Phosphor an feuchter Luft im Dunkeln leuchtet. Die Reaktion ist so empfindlich, daß man sie benützt, um Phosphor bei Vergiftungsfällen nachzuweisen.

Ausführung. Die Speisereste oder auch die feinzerschnittenen Leichenteile werden in dem ca. 1 Liter fassenden Kolben K (Fig. 27) mit so viel Wasser versetzt, bis ein dünner Brei entsteht. Dann fügt man unter Schütteln bis zur schwach sauren Reaktion, um etwa vorhandenes Ammoniak zu binden, Weinsäure hinzu, setzt das Rohr R auf und erhitzt zum Sieden. Diese Operation nimmt man in einem dunklen Raum vor. Bei Anwesenheit von nur wenigen Milligrammen Phosphor wird beim Eintreten der Dämpfe in das Kühlrohr A eine grünlich leuchtende Zone entstehen. Dies erfolgt an der Stelle, wo der Phosphordampf mit der Luft im Kühlrohr in Berührung kommt. Bei größeren Phosphormengen enthält das Destillat im Kölbchen B kleine Phosphorkügelchen, die durch schwaches Erhitzen und Umschwenken des Kölbchens zu größeren

<sup>1)</sup> Schenk, B. 36 (1903), S. 979.

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Ch. 66 (1855), S. 238



Tröpfchen zusammenfließen; auch enthält die wässrige Lösung phosphorige Säure, die nach der Methode von Blondlot-Dusart (vgl. S. 392) nachgewiesen werden kann.

Tritt das Leuchten während der Destillation im Dunkeln auf, so ist die Anwesenheit des weißen Phosphors wahrscheinlich, aber nicht bewiesen, denn auch das Phosphorsulfür ( $P_4S_3$ ), das als Ersatz für Phosphor zur Herstellung von Zündhölzern vielfach verwendet

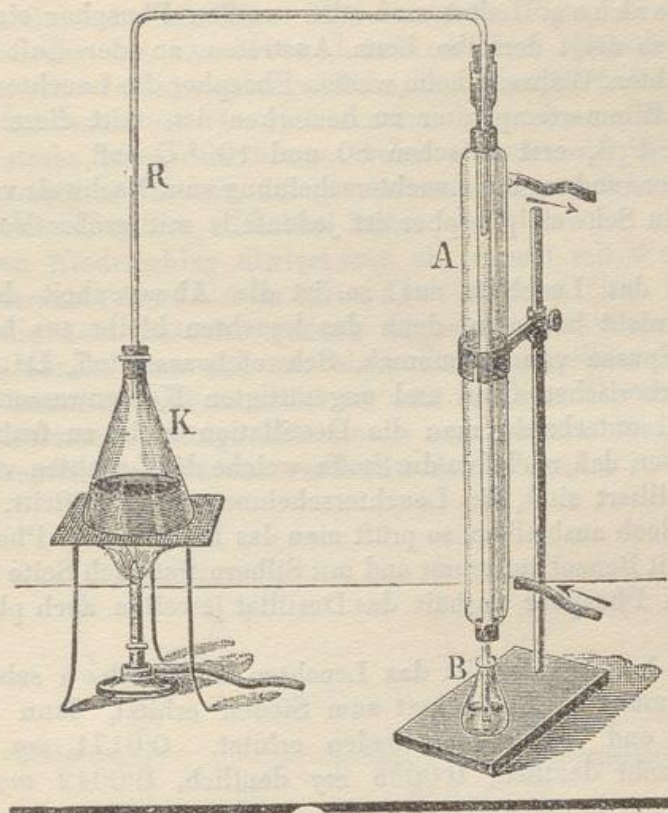


Fig. 27.

wird, leuchtet zuweilen im Mitscherlich'schen Apparat,<sup>1)</sup> namentlich, wenn man nach Mai und Schaffer der Flüssigkeit etwas Zinkoxyd zusetzt, um etwa sich bildenden  $H_2S$ , der das Leuchten verhindert, zu binden. Aber auch ohne Zusatz von Zinkoxyd leuchten,

<sup>1)</sup> I. Mai und F. Schaffer, B. B. 1903, S. 870; ferner Leo Vignon, Bull. Soc. chim. [3] 33 (1905), S. 805, und R. Schenk und E. Scharff, B. B. 1906, S. 1522. Ich möchte bemerken, daß nicht alle  $P_4S_3$ -Präparate des Handels im Mitscherlich'schen Apparat leuchten. Eine von Kahlbaum bezogene Probe zeigte nicht das geringste Leuchten weder beim Kochen mit Wasser, noch mit konzentrierter Kochsalzlösung. Das Präparat enthielt nach G. Inhelder  $P = 55.82$ ;  $S = 44.14$ , statt  $P = 56.34$ ;  $S = 43.66$ .



nach unserer Erfahrung, manche Präparate, die keinen freien Phosphor enthalten. Da Phosphorsulfür schwer von Wasser benetzt wird, schwimmt es oft auf der Oberfläche der Flüssigkeit, gelangt an die Wandung des Destillierkolbens oberhalb der Flüssigkeit und kann, infolge Überhitzung in Schwefel und Phosphor zersetzt werden und ein Leuchten verursachen. In solchen Fällen ist es zu empfehlen, den Kolben nicht direkt, sondern durch Einleiten von Wasserdampf zu erhitzen.

Bemerkung Leitet man über weißen Phosphor einen Stickstoffstrom, so zeigt derselbe beim Austreten an der Luft ein deutliches Leuchten. Während beim weißen Phosphor die Leuchterscheinung schon bei Zimmertemperatur zu bemerken ist, tritt diese nach Ch. Beeli bei  $P_4S_3$  erst zwischen 80 und 100° C auf.

Die Verwendung der Leuchterscheinung zum Nachweis von gelbem Phosphor in Schwefelphosphor ist jedenfalls mit großer Vorsicht anzuwenden.

Bleibt das Leuchten aus, so ist die Abwesenheit des weißen Phosphors nicht bewiesen, denn das Leuchten bleibt aus bei Gegenwart von Spuren von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Dämpfen von Alkohol, ätherischen Ölen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. In diesem Fall unterbricht man die Destillation nicht zu früh, denn oft kommt es vor, daß, nachdem die Stoffe, welche das Leuchten verhindern, hindüberdestilliert sind, die Leuchterscheinung später auftritt. Sollte sie aber dann doch ausbleiben, so prüft man das Destillat auf Phosphor, indem man mit Benzol aufnimmt und mit Silbernitrat nach Seite 389 prüft.

Neben Phosphor enthält das Destillat jeweilen auch phosphorige Säure.

Nach J. Peset<sup>1)</sup> tritt das Leuchten im Kolben sehr deutlich auf, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, dann etwas erkalten läßt und wieder zum Sieden erhitzt. 0.0171 mg Phosphor leuchteten sehr deutlich, 0.0085 mg deutlich, 0.0042 mg schwach und 0.001 mg kaum mehr.

#### Nachweis des Phosphors und der phosphorigen Säure nach Blondlot-Dusart.<sup>2)</sup>

Diese schöne Methode gründet sich auf die von Dusart gemachte Beobachtung, daß phosphorwasserstoffhaltiger Wasserstoff, den man aus einer Röhre mit Platinspitze ausströmen läßt und anzündet, eine Flamme mit smaragdgrünem Kern liefert. Die grüne Farbe ist besonders deutlich zu sehen, wenn man in die Flamme eine kalte Porzellanschale hält.

<sup>1)</sup> Z. anal. Ch. 48, 35 (1909).

<sup>2)</sup> L. Dusart, Compt. rend. 43 (1856), S. 1126, und Blondlot, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] 40 (1854), S. 25.



Da nun Phosphor als auch phosphorige und unterphosphorige Säure (nicht Phosphorsäure) mittels naszierenden Wasserstoffes (Zink und verdünnte Schwefelsäure) leicht zu Phosphorwasserstoff reduziert werden, so braucht man nur das entwickelte Gas aus einer Platinspitze strömen zu lassen und anzuzünden, wobei die geringste Menge Phosphor sich durch die grüne Farbe zu erkennen gibt.

Da aber organische Substanzen das Auftreten der grünen Farbe verhindern können, so trennt man zunächst den Phosphor von der organischen Substanz wie folgt: Man bringt die Phosphor enthaltende Lösung oder das bei der Mitscherlich'schen Methode erhaltene Destillat in eine Gasentwicklungsflasche, fügt phosphorfrees Zink und verdünnte Schwefelsäure (1 : 7) hinzu und leitet das entwickelte Gas in eine neutrale Silbernitratlösung, wobei ein schwarzer Niederschlag von Phosphorsilber entsteht, der bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff auch Schwefelsilber enthalten kann.

Diesen Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit Wasser rasch aus und untersucht ihn dann im Blondlot-Apparat (Fig. 28). Nachdem man die Luft aus der ganzen Apparatur mit Wasserstoff verdrängt hat, zündet man den aus einer Kaliglas- kapillare mit Platinspitze<sup>1)</sup> ausströmenden Wasserstoff an und reguliert den Gasstrom so, daß das Flämmchen wenige Millimeter hoch brennt. Nun läßt man aus dem Tropftrichter *T* etwas verdünnte Schwefelsäure 1:7 zufließen.

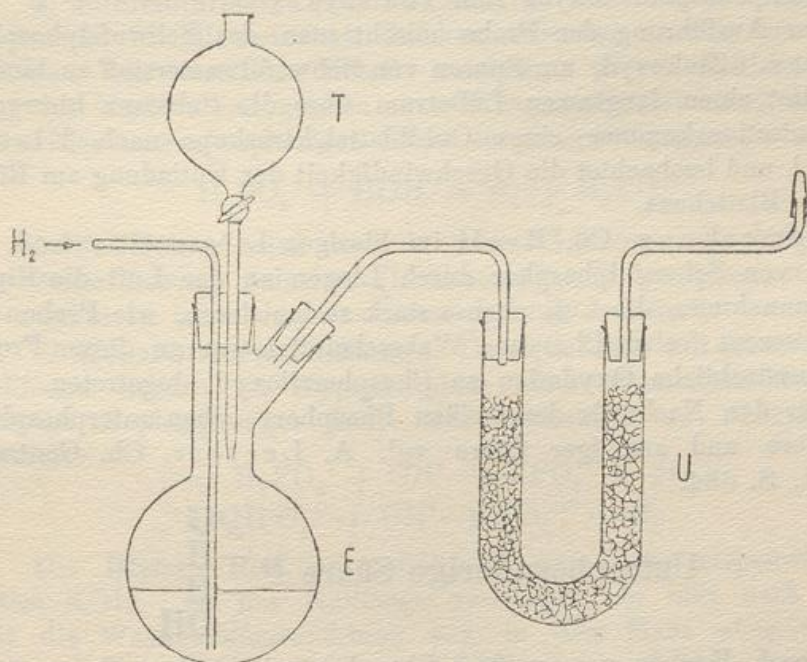


Fig. 28.

<sup>1)</sup> Man verwendet hierzu ein Zylinderchen aus Platinfolie.



Wenn die Flamme im Dunkeln, beim Hineinhaltens einer Porzellanschale, kein grünes Leuchten gibt, so ist der Wasserstoff phosphorfrei und man kann zur eigentlichen Untersuchung schreiten. Man spült den schwarzen Silber Niederschlag durch den Tropftrichter *T* vollständig in den Kolben *E*. Enthält der Niederschlag Phosphor, so leuchtet der Flammenkern deutlich grün, ganz besonders wenn man eine Porzellanschale in die Flamme hält. Etwa mitgeführter Schwefelwasserstoff wird von den im U-Rohr *U* befindlichen, mit konzentrierter Kalilauge getränkten Bimssteinstücken zurückgehalten.

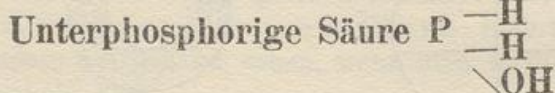
Da sowohl die Mitscherlichsche als auch die Blondlot-Dusartsche Methode außer weißem Phosphor noch Phosphorsulfür anzeigen, so war es wichtig, eine Methode ausfindig zu machen, nach der weißer Phosphor auch bei Gegenwart von Phosphorsulfür mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. R. Schenk und E. Scharff<sup>1)</sup> benützen die Eigenschaft des weißen Phosphors, die Luft zu ionisieren, was Phosphorsulfür, selbst wenn es leuchtet, nicht tut, um den weißen Phosphor nachzuweisen.

Die nämlichen Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, können auch den Nachweis desselben nach der Methode von Schenk und Scharff verhindern. Die Ionisation der Luft entsteht nach Schenk bei der Oxydation des zunächst gebildeten, flüchtigen Phosphortrioxys zum Pentoxyd.

Zur Ausführung der Probe mischt man das Schwefelphosphorpräparat mit Zinkoxyd, um Spuren von Schwefelwasserstoff zu binden, und leitet einen langsamen Luftstrom über die Substanz hinweg in die Ionisationskammer eines Goldblattelektroskops nach Elster-Geitel und beobachtet die Geschwindigkeit der Entladung am Rückfall des Blättchens.

Bemerkung. Ch. Beeli im hiesigen Laboratorium fand, daß Proben von Schwefelphosphor durch Liegen an der Luft die Eigenschaft annahmen, die Luft ebenso stark zu ionisieren, wie Proben mit ca. 1 Prozent freiem Phosphor. Wahrscheinlich war an diesen Proben eine oberflächliche Oxydation zu Phosphortrioxyd eingetreten.

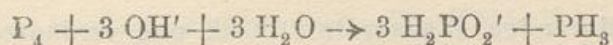
Für den Nachweis des weißen Phosphors neben unterphosphoriger Säure und arseniger Säure vgl. A. Leclère, Ch. Centralbl. 1912, I, S. 684.



Durch Kochen von weißem Phosphor mit starken Basen erhält man unterphosphorigsaure Salze neben gasförmigem Phosphorwasserstoff:

<sup>1)</sup> B. 39, 1522 (1906).





Aus dem Bariumsalz kann die freie Säure durch Zusatz von der berechneten Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Beim Eindampfen im Vakuum erhält man die Säure in farblosen Blättern vom Schmelzpunkt  $17.4^{\circ} C$ .

Die wässrige Lösung stellt eine sehr schwache einbasische Säure dar, deren Alkalisalze bereits gegen Phenolphthalein alkalisch reagieren.

**Löslichkeitsverhältnisse.** Die meisten Hypophosphite sind in Wasser leicht löslich. Wenig löslich ist das Bleisalz, schwer löslich in stark verdünnter Mineralsäure sind das Thorium- und das Uranosalz.

Für den Nachweis der unterphosphorigen Säure eignen sich am besten ihre Reduktionswirkungen.

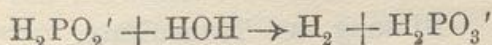
### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure keine Reaktion.

2. Konzentrierte Schwefelsäure wird in der Wärme zu schwefeliger Säure reduziert.

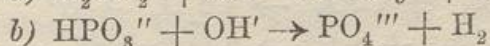
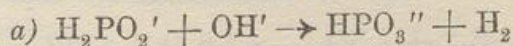
3. Bariumchlorid gibt keine Fällung (Unterschied von phosphoriger Säure).

4. Edelmetallsalze (Pt, Pd, Au, Ag) und auch Kupfersalze werden zu Metall reduziert. In konzentrierter Lösung können die gefällten, fein verteilten Metalle katalytisch wirken und die Zersetzung des Wassers ermöglichen unter Wasserstoffentwicklung und Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure nach



5. Jodlösung wird rasch in saurer Lösung, sehr langsam in alkalischer Lösung reduziert (Unterschied von phosphoriger Säure, die rascher in bikarbonatalkalischer Lösung reduziert).

6. Konzentrierte Kalilauge. Durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge werden die Hypophosphite unter Wasserstoffentwicklung zunächst zu phosphoriger Säure und schließlich zu Phosphorsäure oxydiert:



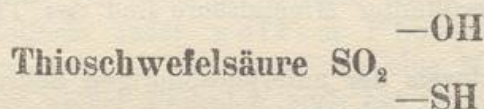
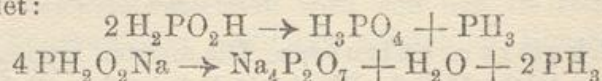
Die letztere Reaktion spielt sich nur ab bei Gegenwart von festem KOH. Ist nur Kalilauge vorhanden, so hört nach einiger Zeit die Wasserstoffentwicklung auf, in dem Maße aber wie die Lösung konzentrierter wird und KOH sich ausscheidet, beginnt die Wasserstoffentwicklung von neuem und hört erst auf, wenn alle phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert ist.



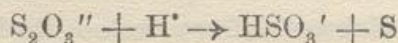
7. Naszierender Wasserstoff (Zink und verdünnte Schwefelsäure) reduziert die unterphosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff (siehe phosphorige Säure).

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Glühen der freien unterphosphorigen Säure oder deren Salzen erhält man Phosphat und Phosphorwasserstoff, der sich an der Luft entzündet:



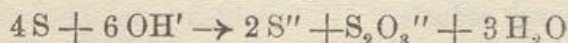
Selbst in ganz schwach saurer Lösung sind die Thiosulfate unbeständig. Die freie Säure zerfällt sehr leicht in schwefelige Säure und Schwefel:



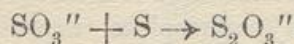
Auf dieser Reaktion beruht der wichtigste Nachweis der Thiosulfate. Die freie Thioschwefelsäure verhält sich wie eine schwache Säure, während andererseits ihre neutral reagierenden Alkalisalze auf eine starke Säure schließen lassen, ein Gegensatz, wie er uns auch bei dem schwach dissoziierten Ammoniak und seinen neutral reagierenden Ammonsalzen entgegentritt. Das Verhalten der Thioschwefelsäure wird verständlich wenn man annimmt, daß sie zur Spaltung in Wasser und ihr unbeständiges Anhydrid ( $\text{SO}_2$ ) neigt.<sup>1)</sup>

#### Bildung der Thiosulfate.

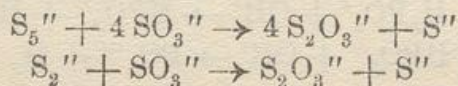
1. Durch Kochen von Schwefel mit Laugen:



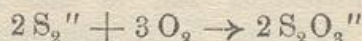
2. Durch Kochen von Sulfiten mit Schwefel:



3. Durch Einwirkung von Sulfiten auf Alkalipolysulfide in der Kälte:



4. Durch Oxydation von Polysulfiden mit Luftsauerstoff durch Kochen oder durch längeres Stehenlassen an der Luft:



<sup>1)</sup> Vgl. hiezu F. Foerster und A. Hornig, Zur Kenntnis der Polythionsäuren. Z. anorg. Ch. 125, 86 (1922).



**Löslichkeitsverhältnisse.** Die Thiosulfate der Alkalien, des Zinks und des Cadmiums sind in Wasser leicht, die übrigen schwer löslich; viele lösen sich im Überschuß von Alkalithiosulfat unter Bildung von komplexen Salzen. Die Schwermetallkationen bilden in der Regel komplexe Anionen mit überschüssigem Thiosulfat.

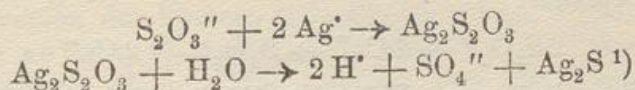
Das wichtigste Handelssalz ist das in großen monoklinen Säulen kristallisierende Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumthiosulfat.

1. **Schwefelsäure.** Sowohl verdünnte als konzentrierte Schwefelsäure zersetzt Thiosulfate unter Abscheidung von gelbem Schwefel.

2. **Silbernitrat** erzeugt eine weiße Fällung, welche rasch gelb, braun und zuletzt schwarz wird, indem sich Schwefelsilber abscheidet:



Das Silberthiosulfat ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich, unter Bildung von komplexen Ionen, z. B. von  $[\text{AgS}_2\text{O}_3]'$  und  $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]'''$ .

Auch beim Kochen der komplexen Lösung wird Silbersulfid abgeschieden. Dem Silberion ähnlich verhalten sich viele andere Kationen, die schwer lösliche Sulfide bilden: Beim Kochen mit Thiosulfat scheiden sich die Sulfide ab.

3. **Bariumchlorid** im Überschuß erzeugt eine weiße, kristallinische Fällung von Bariumthiosulfat, das in kaltem Wasser schwer (480 Teile Wasser von  $18^\circ\text{C}$  lösen 1 Teil  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ ), in heißem leicht löslich ist. Da das Bariumthiosulfat sehr zur Bildung übersättigter Lösungen neigt, muß man die Bildung des Niederschlags durch Reiben mit dem Glasstab oder durch Impfen begünstigen.

4. **Strontiumchlorid** erzeugt nur aus konzentrierten Lösungen eine weiße kristallinische Fällung, die in Wasser leicht löslich ist (3·7 Teile Wasser von  $18^\circ\text{C}$  lösen 1 Teil  $\text{SrS}_2\text{O}_3$ ).

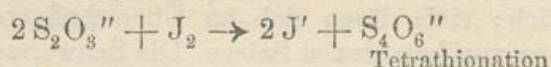
5. **Zink- und Cadmiumsulfat** erzeugen keine Fällung (Unterschied von Sulfiden).

6. **Bleiacetat** fällt weißes Bleithiosulfat, löslich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von komplexen Ionen. Beim Kochen entsteht ein voluminöser Niederschlag von Bleisulfid und Bleisulfat.

<sup>1)</sup> Löst man Silberchlorid in Natriumthiosulfatlösung auf, so findet in der Kälte keine Ausscheidung von Silbersulfid statt und in der Wärme nur sehr langsam, wenn ein großer Überschuß von Natriumthiosulfat zugegen ist. Verdünnt man aber die Lösung stark mit Wasser, so scheidet sich beim Kochen reichlich  $\text{Ag}_2\text{S}$  ab.



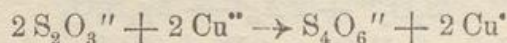
7. Jodlösung wird von Thiosulfation sofort entfärbt. Das Thiosulfation wird dabei glatt zu Tetrathionation oxydiert:



Unter Abgabe von 2 Elektronen treten 2  $\text{S}_2\text{O}_3$ -Ionen zu einem  $\text{S}_4\text{O}_6$ -Ion zusammen, während das Jodmolekül als Oxydans die freigewordenen Elektronen aufnimmt. Da bei dieser Oxydation keine weitere Sauerstoffaufnahme durch den Schwefel erfolgt, bleibt die Lösung neutral (Unterschied von Sulfiten).

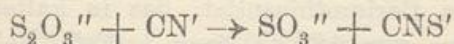
Auch andere schwache Oxydationsmittel, wie Ferri- und Cuprisalze oxydieren Thiosulfat zu Tetrathionat. Starke Oxydationsmittel oxydieren zum Sulfat, so z. B. überschüssiges Chlor und Brom. Mit Permanganat erhält man Sulfat neben Tetrathionat.

8. Kupfersulfat oxydiert zu Tetrathionat unter Bildung von farblosem Cuproion:



Ein Überschuß von Thiosulfat bildet farbloses Komplexion  $\text{CuS}_2\text{O}_3'$ . Auf Zusatz von Lauge entsteht langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen gelbes Cuprohydroxyd, das sich beim Kochen dunkler färbt. Mit Ferrocyankalium fällt aus der neutralen Lösung faß weißes (schwach bräunliches) Cuproferrocyanid. Beim Kochen der sauren Lösung fällt schwarzes Cuprosulfid.

9. Cyankalium. Beim Kochen von Thiosulfat mit Cyankalium wird dem Thiosulfat die Hälfte seines Schwefels unter Bildung von Rhodanid entzogen:



Säuert man die Lösung, kocht den Überschuß des Cyanwasserstoffs weg und versetzt mit Ferrichlorid, so entsteht das blutrote Ferrirhodanid (Unterschied von Sulfiten).

#### Nachweis der schwefligen Säure und Thioschwefelsäure neben Schwefelwasserstoff.

a) nach E. Votoček.<sup>1)</sup>

Prinzip. Alkalisulfite, -sulfide und -polysulfide entfärben in schwach alkalischer Lösung eine wässrige Lösung von Fuchsin, Malachitgrün oder besser eine Mischung beider. Versetzt man aber die entfärbte Lösung mit einer Lösung von Acetaldehyd oder Formalin, so kehrt die Farbe wieder. Sulfhydrate, Thiosulfate sowie Thionate entfärben die Farbstofflösung nicht.

<sup>1)</sup> B. 40 (1907), S. 414.



Reagens. Man löst 0.025 g Fuchsin und 0.025 g Malachitgrün je zu 100 ccm in Wasser und mischt 3 Volumteile der Fuchsinlösung mit 1 Volumteil der Malachitgrünlösung.

Ausführung der Probe. Die vorliegende Lösung sei alkalisch. Man prüft die alkalische Lösung zunächst auf Sulfid (Monosulfid, Sulfhydrat, Polysulfid), indem man einen kleinen Teil der Lösung mit 2–3 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt. Eine rotviolette Färbung zeigt die Anwesenheit von Sulfid an. Ist Sulfid vorhanden, so versetzt man den Rest der Lösung mit Cadmiumkarbonat, schüttelt gehörig, wodurch unlösliches Cadmiumsulfid entsteht. Man filtriert und prüft von neuem einen kleinen Teil des Filtrats mit Nitroprussidnatrium, um sich von der völligen Abwesenheit des Sulfids zu überzeugen. Nun wird die Hauptmenge des Filtrats mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt und  $\text{CO}_2$  bis zur Entfärbung eingeleitet. 2–3 ccm der entfärbten Lösung versetzt man mit 2–3 Tropfen der Fuchsin-Malachitgrünlösung. Verschwindet die Farbe sofort, so ist Sulfid vorhanden; abwesend aber, wenn die Färbung bleibt. Man versetzt nun die Lösung, einerlei ob sie gefärbt ist oder nicht, mit etwas verdünnter Salzsäure, kocht und beobachtet, ob nach 2 bis 3 Minuten eine Ausscheidung von Schwefel erfolgt, was bei Anwesenheit von Thiosulfat sicher eintritt. Bleibt die Lösung klar, so ist Thiosulfat abwesend.

Dies ist die beste Methode zum Nachweis von Sulfid, Sulfid und Thiosulfat nebeneinander.

b) nach Autenrieth und Windaus.<sup>1)</sup>

Die drei Säuren seien als Alkalisalze in Lösung vorhanden. Man versetzt die mäßig konzentrierte Lösung mit Cadmiumkarbonat, schüttelt und filtriert das entstandene Cadmiumsulfid ab. Das Filtrat versetzt man mit Strontiumnitratlösung und läßt über Nacht stehen, filtriert das ausgeschiedene Strontiumsulfid ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser aus. Übergießt man das Strontiumsulfid auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure, so geht schweflige Säure in Lösung, welche durch die Entfärbung von Jodlösung erkannt wird. Im Filtrat von Strontiumsulfid befindet sich das Thiosulfat, das durch Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen an dem ausgeschiedenen Schwefel erkannt wird.

Über die Löslichkeit der Sulfite und Thiosulfate der Erdalkalien in Wasser orientiert die folgende Tabelle von Autenrieth und Windaus, in welcher angegeben ist, wieviel Teile Wasser von 18° C zur Lösung von einem Teil Salz erforderlich sind.

<sup>1)</sup> Z. anal. Ch. 37, 295 (1898).



	Sulfit	Thiosulfat
Calcium . . . . .	1:800	1:2
Strontium . . . . .	1:30.000	1:3·7
Barium . . . . .	1:46.000	1:480

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen der Alkalithiosulfate bei Luftabschluß tritt zunächst Zerfall ein in Sulfat und Polysulfid, welches letzteres sich weiter in Sulfid und Schwefel spaltet.

Führt man die Reaktion im Glührohr aus, so erhält man ein Sublimat von Schwefel (Unterschied von Sulfiten). Bei Anwesenheit von Kristallwasser tritt deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Der Rückstand entwickelt Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Säure.

Die arsenige Säure und die Arsensäure sind schon auf Seite 226 und 229, die Chromsäure auf Seite 126 besprochen worden.

### Perjodsäure (Überjodsäure) $H_5JO_6$ ( $HJO_4$ , $2 H_2O$ ).

Die Perjodsäure findet sich in kleinen Mengen als Natriumsalz im Chilisalpeter. Aus Jodaten erhält man die Perjodate leicht durch anodische Oxydation an Platinelektroden in alkalischer Lösung oder durch Oxydation mit Chlor. Aus der Suspension des Silbersalzes kann die Säure mit Chlor in Freiheit gesetzt werden. Sie bildet über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet gipsähnliche Prismen von der Formel  $H_5JO_6$ , welche bei  $133^\circ C$  schmelzen. Über den Schmelzpunkt erhitzt verliert die Säure leicht Wasser und Sauerstoff und geht in  $J_2O_5$  über.

In der wässrigen Lösung ist die Perjodsäure eine wesentlich schwächere Säure als die Jodsäure, sie stellt nur eine mittelstarke Säure dar, die mit Alkalilaugen auf ca.  $p_H 4$  neutralisiert, Neutralsalze mit dem einwertigen Anion  $JO_4'$  bildet (Metaperjodate); ihre Dissoziationskonstante beträgt  $2 \cdot 3 \cdot 10^{-2}$ . Bei anderen Wasserstoffionenkonzentrationen sind in der Lösung andere kompliziertere Perjodationen vorhanden.

**Löslichkeitsverhältnisse.** Die Perjodate der Alkalien sind spärlich löslich, die der Erdalkali- und Schwermetalle zum Teil noch schwerer. Alle lösen sich relativ leicht in Mineralsäuren, besonders in Salpetersäure, auf.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumperjodat.

**1. Schwefelsäure** in verdünnter Lösung bewirkt keine sichtbare Reaktion.



2. **Silbernitrat** fällt einen braunen Niederschlag von der Formel  $\text{Ag}_5\text{JO}_6$ , wobei die Lösung sauer wird. Beim Stehenlassen oder rascher beim Kochen färbt sich der Niederschlag braunschwarz, löslich in Salpetersäure (Unterschied von Jodaten) und in Ammoniak.

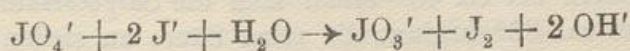
3. **Bariumchlorid** fällt einen weißen Niederschlag, löslich in Salpetersäure.

4. **Thoriumnitrat** erzeugt keine Fällung (Unterschied von Jodaten).

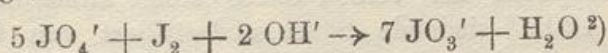
5. **Merkurinitrat** erzeugt eine rotbraune Fällung, die sich beim Kochen nicht ändert, unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak (Unterschied von Jodaten).

6. **Bleiazetat** fällt weißes Bleiperjodat, unlöslich in Salpetersäure.

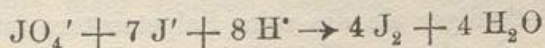
7. **Jodide**. Perjodate setzen im Gegensatz zu den Jodaten in neutraler oder sogar in schwach alkalischer Lösung aus Jodiden Jod frei<sup>1)</sup>:



Die Lösung wird auf Lackmus alkalisch. Nach längerem Stehen verschwindet die alkalische Reaktion, wobei  $\text{J}_2$  mit dem Überschuß von Perjodat reagiert:



In stark saurer Lösung wird aus dem Perjodat quantitativ Jod in Freiheit gesetzt:



8. **Mangansulfat** wird beim Erwärmen in saurer Lösung in viel Wasser zu Permanganat, in neutraler oder alkalischer Lösung zu hydratischem Mangandioxyd und Manganojodat oxydiert.

9. **Oxalsäure** wird in der Hitze, besonders bei Gegenwart von Mangansulfat als Katalysator, rasch zu  $\text{CO}_2$  oxydiert, nachweisbar mit Barytwasser. Das dabei entstehende Jodid gibt mit dem Überschuß von Perjodat freies Jod.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Perjodate verlieren schon beim Erhitzen auf ca.  $300^\circ \text{C}$  Sauerstoff und verwandeln sich in Jodat, das sich bei höherem Erhitzen weiter unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt, wie bei der Jodsäure angegeben ist (siehe S. 383). Die Zersetzung kann mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgen.

<sup>1)</sup> E. Müller u. O. Friedberger, B. 35, 2655 (1902).

<sup>2)</sup> Pechard, C. r. 130, 1705 (1900); E. Müller, Z. Elektroch. 9, 584, 707 (1903).



## Gruppe V.

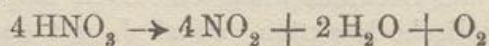
**Silbernitrat** erzeugt weder in saurer noch in neutraler Lösung eine Fällung.

**Bariumchlorid** ebenso.

### Salpetersäure $\text{HNO}_3$ .

Durch Gewitterentladungen werden Spuren von Salpetersäure in der Atmosphäre gebildet. Im Ackerboden entstehen Nitrats unter Mitwirkung von Bakterien aus dem Ammoniak verwesender organischer Substanzen. In den regenlosen Küstengebieten von Chile findet sich Natriumnitrat in riesigen Lagern.

**Bildung und Eigenschaften.** Bei der Destillation von Nitraten mit einem großen Überschuß von konz. Schwefelsäure kann 98—99%ige Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.51 erhalten werden. Durch Ausfrieren bei ca.  $40^\circ$  erhält man die Salpetersäure als weiße Kristalle. Bei ca.  $86^\circ$  beginnt die reine Säure zu sieden unter teilweiser Zersetzung nach:



Der Siedepunkt der reinen Säure steigt allmählich, bis eine konstant bei  $120.5^\circ$  siedende Säure abdestilliert von 68% Gehalt und 1.41 spez. Gewicht (gewöhnliche konz.  $\text{HNO}_3$ ). Bis zu dieser Konzentration läßt sich eine verdünntere Säure durch Abdampfen konzentrieren.

Noch unbeständiger als die reine Salpetersäure ist ihr Anhydrid  $\text{N}_2\text{O}_5$  (farblose rhombische Kristalle), das durch sorgfältige Entwässerung der reinen Säure mit Phosphorpentoxyd erhalten wird.

Viele Metalle werden von konz.  $\text{HNO}_3$  in heftiger Reaktion gelöst, andere dagegen, so z. B. die Metalle der Eisengruppe, das Chrom und sogar das Aluminium werden von der Salpetersäure passiviert und dann nicht weiter angegriffen. Die Passivierung beruht auf der Ausbildung eines Oxyd- und Sauerstoffbelages. Das Metall wird so zu einer Sauerstoffelektrode, die nun von der Säure nicht weiter angegriffen (oxydiert) werden kann.

Die rote, rauchende Salpetersäure erhält man durch Einleiten von  $\text{NO}_2$  in die konzentrierte Säure. Sie erreichte ein spez. Gewicht von 1.55 und stellte ein sehr reaktionsfähiges Oxydationsmittel dar, das oft zur vollkommenen Zerstörung von organischen Substanzen verwendet wird.

In verdünnter Lösung ist die Salpetersäure als typische starke Säure vollständig elektrolytisch dissoziiert. Ihre oxydierenden Eigenschaften treten nun gegenüber den Säureeigenschaften ganz zurück. Das Natriumion ist als großes einwertiges Ion nicht zur Bildung von komplexen Anionen befähigt.



### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kaliumnitrat.

Die meisten Reaktionen der Salpetersäure gründen sich auf ihre oxydierende Wirkung, weil die Nitrate sämtlicher Metalle leicht löslich sind. Nur wenige große Kationen, wie einige anorganische Komplexe der Kobaltreihe, aber besonders einige komplizierte organische Basen, substituierte Ammoniumderivate<sup>1)</sup>, erzeugen schwer lösliche Niederschläge.

1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion (Unterschied von salpetriger Säure).

2. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt bei allen Nitraten beim Erhitzen gelbliche bis braune Dämpfe von  $\text{NO}_2$ , die einen charakteristisch stechenden Geruch besitzen.

3. Silbernitrat und Bariumchlorid geben keine Fällung.

4. Ferrosalze reduzieren Salpetersäure zu Stickoxyd ( $\text{NO}$ ). Geschieht die Reaktion in der Kälte, so verbindet sich das Stickoxyd mit dem überschüssigen Ferrosalz unter Bildung von dunkelbraun gefärbten, äußerst labilen Verbindungen  $\text{FeX}_2$ ,  $\text{NO}$ . In der Wärme spalten sich diese Verbindungen in Ferrosalz und Stickoxyd, das entweicht; die braune Farbe verschwindet. Wendet man zu wenig Ferrosalz an, d. h. ist die Salpetersäuremenge mehr als genügend, um das Ferrosalz in Ferrisalz zu verwandeln, so entsteht eine mehr rötliche Färbung, infolge der Bildung von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 4  $\text{NO}$ .

Ausführung der Probe. Am besten<sup>2)</sup> löst man die auf Nitrationen zu prüfende Substanz in möglichst wenig Wasser, versetzt die kalte Lösung mit konz. Schwefelsäure und überschichtet mit einer konz. Ferrosulfatlösung, indem man das Reagenzglas neigt und die Eisenvitriollösung sorgfältig längs der Gefäßwandung eingießt. Der obere Teil der Berührungszone der beiden Lösungen färbt sich dunkelbraun, während der untere, der konz. Schwefelsäure zugekehrte Teil rötlich erscheint. Bei sehr geringen Mengen von Salpetersäure erscheint nur die Zone rötlich.

Man kann auch erst die Ferrosulfatlösung zugeben und nachher mit konz. Schwefelsäure unterschichten. Sehr bequem läßt sich die Ferrosulfatlösung mit Hilfe einer Kapillare zuführen. An der Berührungsstelle entsteht ein brauner Ring, der gegen einen weißen Hintergrund gehalten, noch bei äußerst kleinen Mengen Salpetersäure wahrnehmbar ist.

<sup>1)</sup> s. S. 405.

<sup>2)</sup> Manchot und Huttner, Ann. 372, 178 (1910).



Bemerkung. Erscheint die Reaktion schon bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure, so ist salpetrige Säure zugegen.

5. Indigolösung wird in der Wärme durch Salpetersäure, wie durch viele andere Oxydationsmittel entfärbt.

6. Jodkalium wird durch verdünnte, reine Salpetersäure nicht oxydiert (Unterschied von salpetriger Säure).

Versetzt man aber die Lösung eines Nitrats mit Jodkalium, einigen Tropfen Säure (am besten Essigsäure) und etwas Zink, so wird die Salpetersäure rasch zu salpetriger Säure reduziert, die alsdann den Jodwasserstoff oxydiert; die Lösung färbt sich, infolge von ausgeschiedenem Jod, gelb. Durch Blaufärbung von Stärkelösung kann man sich von der Anwesenheit des Jods überzeugen.

7. Diphenylaminreaktion, die Lungesche Probe. Das Reagens<sup>1)</sup> wird bereitet durch Auflösen von 0.5 g Diphenylamin in 100 ccm reiner konz. Schwefelsäure mit Zusatz von 20 ccm Wasser.

Ausführung der Probe. In ein Reagenzglas bringt man einige Kubikzentimeter der Diphenylaminlösung und überschichtet sorgfältig mit der auf Salpetersäure zu prüfenden Lösung. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht an der Berührungszone beider Flüssigkeiten nach wenigen Minuten eine kornblumenblaue Färbung.<sup>2)</sup>

Diese höchst empfindliche Reaktion ist leider keine spezifische auf Salpetersäure, denn sie tritt auch bei Anwesenheit von salpetriger Säure, Chlor-, Selensäure, Ferrisalzen, Vanadaten<sup>3)</sup> und vielen anderen Oxydationsmitteln ein. Sogar 30%iges Oleum gibt nach Iwanow<sup>4)</sup> die Reaktion, 20%iges aber nicht. Will man daher hochprozentiges Oleum auf  $\text{HNO}_3$  prüfen, so verdünnt man es zuvor mit reiner konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und versetzt erst dann mit der Diphenylaminlösung.

Bei Abwesenheit von Selensäure und Ferrisalzen eignet sie sich, um Schwefelsäure auf einen etwaigen Gehalt an Stickstoffsäuren zu prüfen. In diesem Falle bringt man die zu prüfende konzentrierte Schwefelsäure zuerst ins Reagenzglas und überschichtet mit der spezifisch leichteren Diphenylaminlösung. Bei Anwendung von 1 ccm

<sup>1)</sup> Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, S. 345.

<sup>2)</sup> Nach F. Kehrman und St. Micewicz (B. 45, 2641 [1912]) und H. Wieland (B. 46, 3296 [1913]) beruht die Farbe auf der Bildung des chinoiden Salzes des Diphenylbenzidins:



<sup>3)</sup> Vgl. V. L. Meaurio, C. B. 1918, II, 311.

<sup>4)</sup> C. B. 1912, II, 1944.



einer Säure, die  $\frac{1}{20}$  mg Stickstoff im Liter enthält, tritt die Reaktion noch sehr deutlich ein.

**8. Brucinreaktion.** Das Reagens<sup>1)</sup> bereitet man durch Lösen von 0.2 g Brucin in 100 ccm konzentrierter, reiner Schwefelsäure.

**Ausführung der Probe.** Die auf Salpetersäure zu prüfende Lösung wird mit dem dreifachen Volumen konzentrierter, reiner Schwefelsäure versetzt und 1 ccm der Brucinlösung hinzugefügt, wobei eine rote Färbung auftritt, die schnell in Orange-, dann langsamer in Zitronen- oder Goldgelb und schließlich in Grüngelb übergeht.

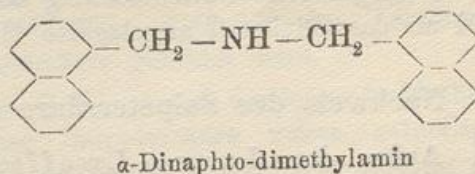
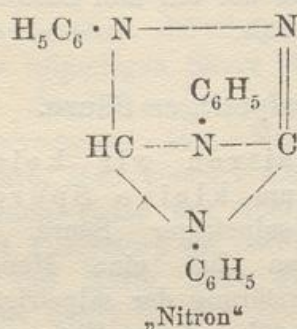
Salpetrige Säure gibt diese Reaktion nicht, vorausgesetzt, daß dieselbe als Nitrose vorliegt, d. h. gelöst in konzentrierter Schwefelsäure. Wässrige Nitritlösungen geben beim Ansäuern mit Schwefelsäure immer Salpetersäure (vgl. S. 335) in kleinen Mengen und deshalb auch die Brucinreaktion.

**9. Zink in alkalischer Lösung.** Kocht man eine Nitratlösung mit Zinkstaub und einem Alkali, so wird das Nitrat durch den naszierenden Wasserstoff glatt zu Wasser und Ammoniak reduziert.

Viel schneller als Zink wirkt die Devardasche Legierung auf Zusatz eines einzigen Tropfens Natronlauge.

Diese Reaktion eignet sich vortrefflich, um Salpetersäure neben Chlorsäure nachzuweisen (vgl. S. 411).

**10. Fällungsreaktionen.** Wie S. 403 erwähnt, liefern einige organische Basen schwer lösliche Nitrate. Solche Basen sind u. a. das sog. „Nitron“<sup>2)</sup> (Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol) und das  $\alpha$ -Dinaphto-dimethylamin<sup>3)</sup>.



<sup>1)</sup> G. Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, S. 348.

<sup>2)</sup> M. Busch, B. 38, 861 (1905).

<sup>3)</sup> H. Rupe und F. Becherer, Helv. 6, 674 (1923). Die Fällung mit der Cinchonaminbase vgl. C. r. 99, 191.



Diese eignen sich in Form ihrer Acetate ausgezeichnet zur Fällung der Salpetersäure. So können mit dem Nitron Nitrationen bei 20° C bis zu einer Verdünnung von 1:60.000, bei 0° C bis 1:80.000 quantitativ bestimmt werden. Bei der Dimethylaminbase stehen die Verhältnisse noch günstiger. Der einzige Nachteil dieser Fällungsreagenzien ist nur, daß sie nicht eindeutig sind. So liefert das Nitron Niederschläge mit Br', J', NO<sub>2</sub>', CrO<sub>4</sub>', ClO<sub>3</sub>', ClO<sub>4</sub>', CNS', Fe(CN)<sub>6</sub>'', Fe(CN)<sub>6</sub>''', Oxalat und Pikrat. Die Dimethylaminbase fällt außer der Salpetersäure Cl', Br', J', NO<sub>2</sub>', BrO<sub>3</sub>', ClO<sub>3</sub>' und ClO<sub>4</sub>'. Diese Anionen dürfen also nicht zugegen sein<sup>1)</sup>.

a) Nitron. Diese Base erzeugt mit Salpetersäure ein sehr schwer lösliches, kristallinisches, leicht filtrierbares Nitrat, indem ein HNO<sub>3</sub> an das freistehende Stickstoffatom angelagert wird.

Das Reagens wird durch Auflösen von 10 g Nitron (zu beziehen von E. Merck in Darmstadt) in 100 ccm 5-prozentiger Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur bereitet: eventuell ungelöst bleibende Partikelchen werden abfiltriert. Die meist etwas rötlich gefärbte Lösung läßt sich in dunkler Flasche lange Zeit aufbewahren.

Ausführung der Reaktion. 5—6 ccm der zu untersuchenden Lösung werden mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert, alsdann 5—6 Tropfen des Reagens hinzugefügt. Bei größeren Mengen von Nitrat erhält man sofort einen voluminösen Niederschlag, bei kleineren Mengen können die farblosen, glänzenden Nadelchen erst nach 12-stündigem Stehen erscheinen.

b) α-Dinaphto-dimethylamin wird in Form seines Acetates als 10%iger Lösung in 50%iger Essigsäure verwendet<sup>2)</sup>. Zur qualitativen Bestimmung kann man kalt fällen (die Nitratlösung soll ca. 1/200 normal sein), wobei augenblicklich ein voluminöser, kristalliner, perlmutterglänzender Niederschlag ausfällt, der auf ein Mol Base ein Mol an das Stickstoff angelagerte HNO<sub>3</sub> enthält.

#### Nachweis der Salpetersäure neben salpetriger Säure.

Außer der Lunge-Lwoffschen besitzen wir keine zuverlässige qualitative Methode, um kleine Spuren Salpetersäure neben größeren Mengen salpetriger Säure in wässriger Lösung nachzuweisen. Man hat eine Menge Methoden vorgeschlagen, welche auf der Zerstörung der salpetrigen Säure beruhen, allein sie führen meist nur annähernd zum Ziel, weil vor der Zerstörung der salpetrigen Säure diese letztere zuerst durch eine Säure in Freiheit gesetzt wird, wobei stets ein geringer Teil

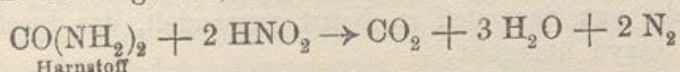
<sup>1)</sup> Die Entfernung dieser Anionen s. Bd. II, bei Salpetersäure.

<sup>2)</sup> Eventuell ausgeschiedene Kristalle bringt man durch Erwärmen wieder in Lösung.



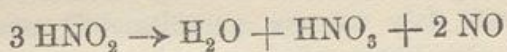
in Salpetersäure übergeht, welche dann nachgewiesen werden kann, obwohl ursprünglich keine Salpetersäure zugegen war.

Große Mengen Salpetersäure neben salpetriger Säure weist man am besten nach der Methode von Piccini<sup>1)</sup> nach, indem man die konzentrierte Lösung der Salze der beiden Säuren mit einer konzentrierten Harnstofflösung versetzt und mittels einer Pipette mit verdünnter Schwefelsäure unterschichtet. Dabei findet eine lebhaft Stickstoffentwicklung statt, die nach wenigen Minuten aufhört:



Hat die Gasentwicklung aufgehört, so weist man die Salpetersäure mittels der Diphenylaminreaktion nach.

Bemerkung. Bei der Zerstörung der salpetrigen Säure mit Harnstoff verläuft die Reaktion nicht so schnell, als daß sich nicht Spuren von Salpetersäure nach der folgenden Gleichung bildeten:



Mit dem entweichenden Stickstoff<sup>2)</sup> kann man immer ganz deutlich die salpetrigen Dämpfe riechen, und durch Jodkaliumstärkepapiere erkennen. In der Lösung weist man die gebildete Salpetersäure mittels der Lungeschen Diphenylaminprobe nach. Auch durch stundenlanges Kochen einer Alkalinitritlösung mit neutraler Salmiaklösung wird die salpetrige Säure zerstört; dabei bilden sich aber stets nachweisbare Mengen Salpetersäure<sup>3)</sup>.

Tritt also die Diphenylaminreaktion sehr intensiv, nach Zerstörung der vorhandenen salpetrigen Säure mit Harnstoff auf, so kann man auf Anwesenheit von Salpetersäure schließen; tritt aber die Reaktion nur schwach auf, so darf man nicht auf Anwesenheit der Salpetersäure schließen, weil bei der Zerstörung der salpetrigen Säure stets Salpetersäure gebildet wird.

Nach Sommer und Pincas<sup>4)</sup> eignet sich die folgende Methode noch besser zum Nachweis der Salpetersäure neben salpetriger Säure. Man versetzt die neutrale oder schwach alkalische Lösung der beiden Salze mit überschüssigem Natriumazid und säuert schwach mit Essigsäure an, wobei die salpetrige Säure in wenigen Minuten in der Kälte, ohne die geringste Bildung von Salpetersäure, zerstört wird.

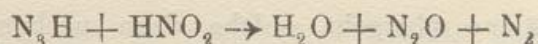
<sup>1)</sup> Z. f. anal. Chem. 19, 354 (1880).

<sup>2)</sup> Sogar bei 0° C und im Kohlendioxidstrom findet diese Reaktion merklich statt.

<sup>3)</sup> Durch Eindampfen mit Ammonkarbonat geht die Zersetzung kaum von stattem.

<sup>4)</sup> B. 48, 1969 (1915).

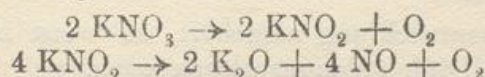




Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, kocht man, um den überschüssigen Stickstoffwasserstoff zu vertreiben, und prüft die Lösung nach dem Erkalten, wie oben angegeben, auf Salpetersäure.

### Reaktionen auf trockenem Wege

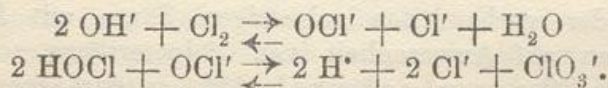
Durch Glühen von Nitraten der Alkalien werden dieselben unter Abgabe von Sauerstoff in Nitrit verwandelt, das durch stärkeres Glühen in Oxyd übergeht.



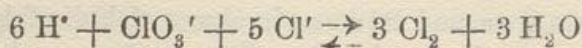
Alle Nitrates verpuffen beim Erhitzen auf der Kohle. Unter Verpuffung versteht man nicht etwa eine Explosion oder ein Fortspringen der Substanz infolge einer Dekrepitation, sondern eine rasche Verbrennung der Kohle, bedingt durch den entwickelten Sauerstoff.

### Chlorsäure $\text{HClO}_3$ .

Die Salze der einbasischen Chlorsäure, die Chlorate, entstehen sehr leicht durch die Einwirkung von Chlor auf mäßig konzentrierte Alkalihydroxydlösung. Zunächst bildet sich Hypochlorit, wobei die Alkalität der Lösung abnimmt. In der Nähe des Neutralpunktes angelangt sind in der Lösung größere Mengen von der sehr schwachen unterchlorigen Säure vorhanden. Diese reagiert nun rasch mit dem vorhandenen Hypochlorit unter Bildung von Chlorat nach:<sup>1)</sup>



In der sauren bis neutralen Lösung stellt sich, wenn auch langsam, das folgende wichtige Gleichgewicht ein:



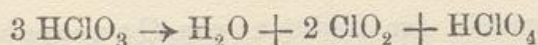
Die Konstante der Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(\text{H}')^6 (\text{ClO}_3') (\text{Cl}')^5}{(\text{Cl}_2)^3} = 5.9 \cdot 10^{-12}$$

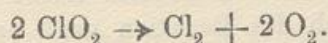
Die verdünnte freie Säure, die man aus dem Bariumsalz durch doppelten Umsatz durch Schwefelsäure erhalten kann, ist wenig beständig. In Vakuum über konz. Schwefelsäure kann man bis zu ca. 40prozentiger Säure einengen, die dann aber zu zerfallen beginnt nach:

<sup>1)</sup> Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, Aufl. 2, S. 582.





und



Auf diesem Zerfall beruht die außerordentlich stark oxydierende Wirkung der Chlorate, insbesondere organischen Substanzen gegenüber, bei Gegenwart von starker Schwefelsäure. Im Gegensatz zu der freien Säure sind die Chlorate in festem Zustande und in wässriger Lösung vollkommen beständig. Zu ihrem Nachweis dienen in erster Linie ihre oxydierenden Wirkungen in saurer Lösung und die Bildung des Reduktionsproduktes, des Chlorions. Die Chlorsäure ist eine ganz starke Säure von der Stärke der Halogenwasserstoffsäuren.

### Reaktion auf nassem Wege.

**1. Verdünnte Schwefelsäure.** Chloratlösungen bläuen Jodkaliumstärke auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Es dauert indessen lange, bis die Reaktion in verdünnter Lösung eintritt. Bei langem Stehen der sauren Chloratlösung zersetzt sich dieselbe unter Bildung von Perchlorsäure, Chlor und Sauerstoff wie oben angegeben.

### Nachweis von Bromat in techn. Chlorat.

Das Chlorat des Handels enthält gelegentlich kleine Mengen Bromat, die nicht erwünscht sind, weil sie die Haltbarkeit des Chlorats vermindern<sup>1)</sup>.

Der Nachweis des Bromates neben Chlorat beruht auf der vorsichtiger Reduktion zu Brom und Nachweis desselben durch Aufnahme in Schwefelkohlenstoff oder durch Ausführung der Reaktion von Guareschi, vgl. S. 303.

Die Reduktion muß nun so geführt werden, daß das Bromat nur bis zum freien Brom und nicht weiter bis zum Bromid reduziert wird.

Im folgenden sind einige Ausführungen der Probe angegeben:

a) Man schmilzt 5—10 g Substanz in einem langhalsigen Kölbchen bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung, löst die Schmelze in Wasser, fügt ein wenig Chlorwasser hinzu und schüttelt mit etwas Schwefelkohlenstoff; eine Braunfärbung des letzteren zeigt die Anwesenheit von Brom an.

b) 5—10 g Substanz löst man in wenig Wasser, fügt ein wenig Ferrosulfat oder wenige Tropfen konz. HCl hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert. Braune Dämpfe zeigen Brom an. Schüttelt man das Destillat mit CS<sub>2</sub>, so färbt sich dieses braun.

<sup>1)</sup> Für Chloratsprengstoffe ist ein Bromatgehalt von höchstens 0.15% zulässig, vgl. Ch. Ztg. (1913) 182.



c) Auch mittels der Reaktion von Guareschi (vgl. S. 303) läßt sich die Anwesenheit von Bromat leicht erkennen. Ein Chlorat mit 0.14% Bromat gab die Reaktion noch recht deutlich.

d) Bromathaltiges Chlorat reagiert selbst in schwach saurer Lösung mit Jodkaliumstärke unter Blaufärbung. Man kann daher auch die folgende einfache Probe anwenden:

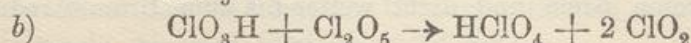
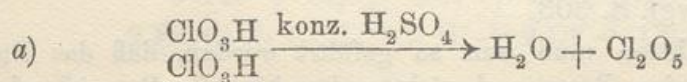
2 g Chlorat werden in 100 ccm Wasser gelöst, 5 ccm einer 10%igen jodfreien Jodkaliumlösung und 5 ccm n-HCl und Stärkelösung zugesetzt. Wenn die Proben dann innerhalb 10 Minuten keine oder nur eine schwache Blaufärbung zeigen, so sind sie als rein anzusehen.

Bemerkung. Die Blaufärbung ist indessen nicht vollkommen charakteristisch für die Anwesenheit von Bromat, sie tritt auch auf, wenn Chlorit zugegen war.

### Prüfung von Chloraten auf Hypochloritgehalt.

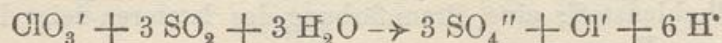
Will man ein auf elektrolytischem Wege dargestelltes Alkalichlorat auf einen etwaigen Gehalt an Hypochlorit prüfen, so löst man ca. 2 Gramm des Salzes in 200 ccm Wasser, fügt 3 ccm 10%ige Jodkalium- und 3 ccm Stärkelösung zu, aber keine Schwefelsäure; so wird, wenn nur Spuren von Hypochlorit anwesend sind, die Lösung sofort stark gebläut; schon  $\frac{1}{10}$  mg Hypochlorit bedingt sogar eine sofortige Bläuung der Lösung. Die Lösung anzusäuern ist nicht statthaft.

2. Konzentrierte Schwefelsäure setzt aus allen Chloraten grüngelbes Chlordioxyd frei, das bei geringem Erwärmen auf das heftigste explodiert:

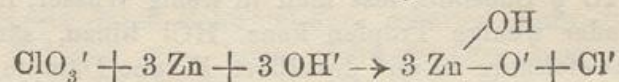


3. Silbernitrat und Bariumchlorid geben keine Fällung.

4. Durch Reduktionsmittel werden Chlorate in saurer und in alkalischer Lösung leicht reduziert. So durch Zink und Salzsäure, aber auch schon durch schweflige Säure:



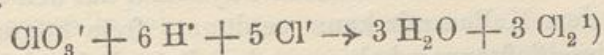
Zinkgries in alkalischer Lösung reduziert ebenfalls nach:



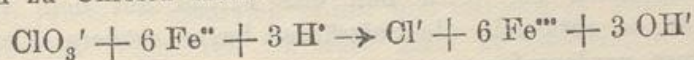
Säuert man die Lösung mit Salpetersäure an, und versetzt die saure Lösung mit Silbernitrat, so fällt weißes Silberchlorid, unlöslich in der Salpetersäure.



5. **Konzentrierte Salzsäure** zersetzt alle Chlorate unter Chlor-entwicklung:



6. **Ferrosalze.** Durch Kochen von Chloraten mit Ferrosalzen, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, findet rasch vollständige Reduktion zu Chlorid statt:



(Unterschied von Perchlorsäure).

7. **Diphenylamin** wie bei Salpetersäure.

**Nachweis von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Chlorsäure nebeneinander.**

I. Man konstatiert zunächst die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure durch Fällung eines kleinen Teiles der Lösung mit Silbernitrat; eine weiße Fällung von Chlorsilber zeigt die Chlorwasserstoffsäure an. Den Rest der Lösung versetzt man mit Silbersulfat, bis keine weitere Fällung von Chlorsilber erfolgt, und filtriert. Das Filtrat kocht man mit etwas Kalilauge, um etwa vorhandenes Ammoniak zu vertreiben, versetzt mit ein wenig Devardascher Legierung und kocht; Salpetersäure gibt sich durch Ammoniakentwicklung zu erkennen. Man filtriert vom Kupfer etc. ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat. Eine Fällung von Chlorsilber zeigt die Anwesenheit von Chlorsäure an.

II. Man prüft in einer Probe der Lösung durch Zusatz von überschüssigem Silbernitrat auf Chlorwasserstoffsäure, filtriert und versetzt das Filtrat mit etwas verdünnter schwefliger Säure, wobei von neuem eine Fällung von Chlorsilber entsteht, wenn Chlorsäure zugegen war.

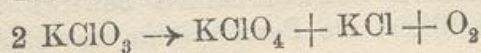
Eine zweite Probe der Lösung prüft man wie oben mit der Devardaschen Legierung auf Salpetersäure.

**Reaktionen auf trockenem Wege.**

Alle Chlorate entwickeln beim Glühen Sauerstoff und hinterlassen Chlorid. Durch Erhitzen auf der Kohle tritt Verpuffung ein.

**Perchlorsäure (Überchlorsäure)  $\text{HClO}_4$ .**

Alkaliperchlorate entstehen aus den entsprechenden Chloraten beim Erhitzen auf ca.  $400^\circ \text{C}$  unter Abgabe von Sauerstoff:



<sup>1)</sup> Dem Chlor ist stets Chlordioxyd beigemengt.



Die anfänglich leichtflüssige Schmelze wird dabei dickflüssig. Perchlorate lassen sich durch anodische Oxydation aus den Chloraten gewinnen. Aus dem Kaliumsalz kann verdünnte freie Säure durch Umsetzung mit Kieselflußsäure erhalten werden. Beim Behandeln von festem Natriumperchlorat mit konz. Salzsäure erhält man die freie Perchlorsäure neben Natriumchlorid, das in der konzentrierten Salzsäure praktisch unlöslich ist. Wird nun das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, so entweicht die Salzsäure, bevor größere Mengen von Perchlorsäure verdampfen.

Beim Eindampfen der verdünnten wässrigen Lösung entweicht zunächst vorwiegend Wasser, bis bei  $203^{\circ}\text{C}$  ein konstant siedendes Gemisch von 72%iger Säure erreicht ist.

Zur weiteren Konzentrierung muß nun die Destillation in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (im Vakuum) erfolgen. Die wasserfreie Perchlorsäure, die so durch Destillation mit konz. Schwefelsäure gewonnen werden kann, ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.76, die erst bei  $-112^{\circ}\text{C}$  erstarrt. Eine Reihe höher schmelzende Hydrate sind bekannt, von denen das bei  $50^{\circ}$  schmelzende Monohydrat  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_5\text{ClO}_5$  den höchsten Schmelzpunkt aufweist.

Während die wasserfreie Säure eine äußerst gefährliche Substanz darstellt, die schon von selbst unter Zerfall des Anions explodieren kann (in Berührung mit brennbaren Substanzen erfolgt die Explosion regelmäßig), zeigt die wässrige Lösung eine überraschende Beständigkeit. Nur mit den stärksten Reduktionsmitteln und dann nur in langsamer Reaktion gelingt es, das Perchloration zu reduzieren. Durch seinen symmetrischen Bau und seine starke Hydratation ist die Perchloration auf das wirksamste gegen den reduzierenden Abbau geschützt. Im Zusammenhang mit diesen Eigenschaften und der Einwertigkeit des Perchlorations erscheint uns verständlich:

- a) die beträchtliche Löslichkeit der Perchlorate in Wasser,
- b) die außerordentliche Stärke der Perchlorsäure (sie ist wohl die stärkste Säure, die wir kennen),
- c) das Fehlen von komplexen Perchloraten.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Perchlorate sind in Wasser löslich. Die Alkalisalze vom Kalium bis zum Cäsium und das Thallosalz sind nur sehr spärlich in Wasser, in Alkohol praktisch unlöslich.

#### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt keine Zersetzung. Beim Erhitzen destilliert die Perchlorsäure unverändert ab.
2. Silbernitrat und Bariumchlorid geben keine Fällung.



3. Kalium (Rubidium und Cäsium)-chlorid fallen weißes, kristallinisches Perchlorat, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in 90–97%igem Alkohol.

4. Reduktionsmittel. Der Nachweis des Perchlorations und seine Unterscheidung von den Ionen der anderen Halogensauerstoffsäuren gründet sich auf dessen schwere Reduzierbarkeit.

Naszierender Wasserstoff (Zink und Salzsäure), schweflige Säure und Ferrosalze reduzieren Chlorate glatt zu Chlorid, während Perchlorate davon nicht angegriffen werden.

Perchlorate lassen sich zum Chlorid reduzieren:

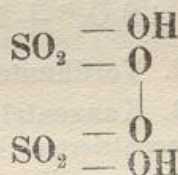
a) durch längeres Kochen mit Ferrohydroxyd in neutraler Lösung<sup>1)</sup>, oder bequemer

b) durch Kochen der sauren Lösung mit  $\text{TiCl}_3$ <sup>2)</sup>. Zu dem Zwecke versetzt man die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure, bis sie vierfach normal ist, setzt etwas gefällte Titansäure zu und ca. 1 g elektrolytisch gefällte Cadmiumfitter und kocht am Rückflußkühler ca. eine Stunde. Das Perchlorat wird so quantitativ zum Chlorid reduziert. Man filtriert nun die Lösung, oxydiert das Titanosalz vorsichtig mit Permanganat und prüft nun mit Silbernitrat auf Chlorion.

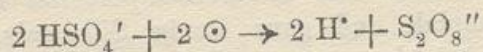
#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen auf der Kohle verpuffen die Perchlorate; beim Schmelzen entwickeln sie Sauerstoff und hinterlassen Chlorid.

#### Perschwefelsäure (Überschwefelsäure)



Die Perschwefelsäure bildet in reinem Zustand kleine, weiße, sehr hygroskopische Kristalle, die bei 45° unter Zersetzung schmelzen. Eine Lösung der Säure in Schwefelsäure wurde zuerst von H. Marshall<sup>3)</sup> durch Elektrolyse von mäßig verdünnter Schwefelsäure, unter starker Abkühlung, dargestellt. Bei diesem Vorgange wird die Schwefelsäure an der Anode gemäß der Gleichung:



in Wasserstoff- und  $\text{HSO}_4$ -Ionen zerlegt, wovon je zwei der letzteren an der Anode zusammentreten, unter Bildung der Perschwefelsäure.

<sup>1)</sup> B. Sjollem, Z. anorgan. Ch. 42, 214 (1904).

<sup>2)</sup> V. Rothmund, Z. anorgan. Ch. 62, 108 (1909); W. D. Treadwell, Helv. Chim. Acta. 5, 806 (1922).

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 59, S. 771.



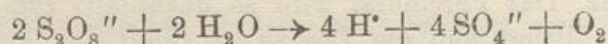
Ganz analog wird das Ammoniumpersulfat, das Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Persulfate, gewonnen.

Die wichtigsten Salze sind: das Ammonium-, Kalium- und Bariumsalz.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , leicht löslich in Wasser und monoklin kristallisierend;  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , schwer löslich in kaltem Wasser, löslicher in heißem Wasser, wird durch rasches Abkühlen der Lösung in säulenförmigen Kristallen erhalten;  $\text{BaS}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Verreiben von Ammoniumpersulfat mit Bariumhydroxyd; es ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

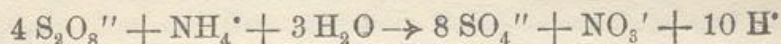
### Reaktionen.

Man verwende eine Lösung von Ammoniumpersulfat.

1. Wasser. Alle Persulfate zerfallen in wässriger Lösung, in der Kälte langsam, in der Hitze rasch, in Sulfat, freie Schwefelsäure und Sauerstoff:



Ein großer Teil des Sauerstoffs entweicht als Ozon, leicht am Geruch und an der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier zu erkennen. Eine verdünnte Lösung von Ammonpersulfat zersetzt sich bei ca.  $20^\circ\text{C}$  langsam, ohne Sauerstoffentwicklung, indem dieser zur Oxydation eines Teiles des Stickstoffs zu Salpetersäure verwendet wird:



2. Verdünnte Schwefelsäure verhält sich wie Wasser.

3. Konzentrierte Schwefelsäure. Löst man ein festes Persulfat in konzentrierter Schwefelsäure bei  $0^\circ$ , so resultiert eine Flüssigkeit von stark oxydierenden Eigenschaften. Man nennt das so erhaltene Gemisch die Carosche<sup>1)</sup> Säure. Für Näheres über diese Säure vgl. S. 415.

4. Silbernitrat gibt schwarzes Silberperoxyd:



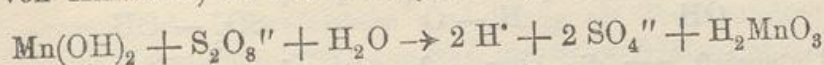
Versetzt man aber das Ammoniumpersulfat in konzentrierter Lösung mit Ammoniak und ganz wenig Silbersalz, so findet eine rasche Stickstoffentwicklung statt. Dabei erhitzt sich die Flüssigkeit zum Sieden. Es wird zuerst Silberperoxyd gebildet, welches das Ammoniak unter Freiwerden des Stickstoffs zu Wasser oxydiert (Katalyse<sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Ch. 1898, S. 845.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. XXXVII (1901), S. 255.



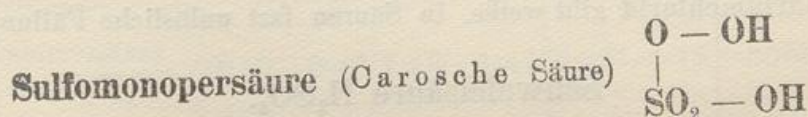
5. Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Bleisalze werden auf Zusatz von Alkalien<sup>1)</sup> zu den Peroxyden oxydiert:



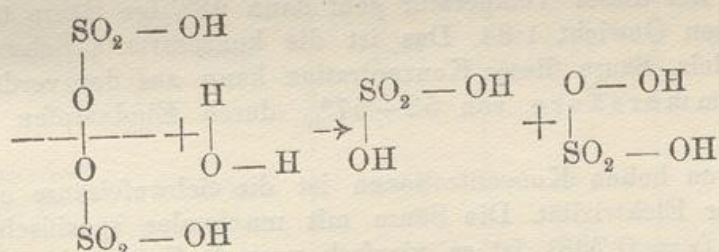
Durch diese letzte Reaktion verhält sich die Perschwefelsäure genau wie Wasserstoffperoxyd. Sie unterscheidet sich aber wesentlich von dieser Verbindung dadurch, daß sie Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt, daß sie mit Titansulfat keine Gelbfärbung und mit Chromsäure kein Chromperoxyd gibt (vgl. S. 66 u. 130). Ferrosalze werden leicht zu Ferrisalzen, ebenso Cerosalze zu gelb gefärbten Cerisalzen oxydiert und letztere werden durch einen Überschuß des Persulfats, bei Anwesenheit von Schwefelsäure, nicht wieder entfärbt (Unterschied von Wasserstoffperoxyd).

6. Bariumchlorid gibt in frisch bereiteten, kalten Lösungen nicht sofort eine Fällung, wohl aber nach einigem Stehen; beim Kochen scheidet sich sofort unlösliches Bariumsulfat aus.

7. Kaliumjodid wird nur sehr langsam in saurer Lösung durch die Perschwefelsäure zersetzt (Unterschied von der Sulfomonopersäure).



Diese Säure, welche zuerst von A. Beyer und V. Villiger<sup>2)</sup> im Jahre 1901 und zuletzt von R. Willstätter und E. Hauenstein<sup>3)</sup> untersucht wurde, entsteht durch Hydrolyse der Perschwefelsäure



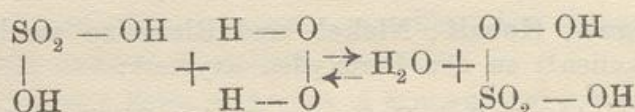
und durch Einwirkung von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf konzentrierte Schwefelsäure:

<sup>1)</sup> Mangan- und Bleisalze werden auch aus neutralen und schwach sauren Lösungen durch Alkalipersulfate quantitativ, Kobaltsalze aus neutraler Lösung unvollständig, aus saurer Lösung gar nicht, und Nickellösungen nur bei Gegenwart von Alkali gefällt. Wasserstoffperoxyd erzeugt in allen diesen Lösungen nur bei Gegenwart von Alkalihydroxyden eine Fällung von Peroxyd. Nickellösungen geben nicht einmal bei Gegenwart von Alkalihydroxyd mit Wasserstoffperoxyd schwarzes Peroxyd.

<sup>2)</sup> B. 34, 853 (1901).

<sup>3)</sup> B. 41, 1839 (1909).





Unterwirft man die Lösung der Caroschen Säure, bei Anwesenheit von wenig Wasser der Destillation unter Minderdruck, so verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links. Im Destillat läßt sich leicht  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachweisen.

Die Sulfomonopersäure kristallisiert in durchsichtigen Prismen, die bei  $45^\circ \text{C}$  unzersetzt schmelzen. Sie unterscheidet sich von Wasserstoffperoxyd dadurch, daß sie Permangansäure nicht reduziert, mit Titansäure keine Gelbfärbung und mit Chromsäure keine Blaufärbung gibt. Von der Perschwefelsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß sie aus Jodkaliumlösungen sofort schwarzes Jod ausfällt und Anilin zu Nitrosobenzol oxydiert.

## Gruppe VI.

Silbernitrat erzeugt keine Fällung.

Bariumchlorid gibt weiße, in Säuren fast unlösliche Fällungen.

### Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die reine konzentrierte Schwefelsäure, auch Monohydrat genannt, ( $\text{SO}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$ ), ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1.84. Beim Erhitzen gibt diese Säure schwere weiße Dämpfe von  $\text{SO}_3$  ab, wobei der Siedepunkt sehr rasch von  $331.7^\circ$  auf  $338^\circ$  ansteigt. Bei dieser Temperatur geht dann 98%ige Säure über vom spezifischen Gewicht 1.84. Das ist die konzentrierte Schwefelsäure des Handels. Säure dieser Konzentration kann aus der verdünnteren Bleikammersäure von 53—57% durch Eindampfen erhalten werden.

Bis zu hohen Konzentrationen ist die Schwefelsäure ein guter Leiter der Elektrizität. Die Säure mit maximaler spezifischer Leitfähigkeit ( $\alpha = 0.738$ ) ist ca. vierfach normal. Erst in der Nähe von 100% geht die Leitfähigkeit sprunghaft auf kleine Werte herab.

In konzentrierter Lösung zeigt die Schwefelsäure stufenweise Dissoziation und bildet dementsprechend auch saure und neutrale Salze.

In verdünnter Lösung dagegen verhält sich die Schwefelsäure wie ein starker Elektrolyt mit totaler Dissoziation. (Vgl. S. 15.)

Das Sulfation bildet komplexe Anionen, besonders mit den drei- und vierwertigen Kationen der seltenen Erden. Die Bildung solcher Komplexe zeigt sich durch die stark verzögerte oder ausbleibende



Fällung mit Ba-Ion. In alkalischer Lösung werden die Komplexe zerstört.

Konzentrierte Schwefelsäure wird häufig als Trockenmittel verwendet. Der Wasserdampfdruck von 82%iger Schwefelsäure ist zwischen 20 und 95° rund  $\frac{1}{80}$  von demjenigen des reinen Wassers.

Das Monohydrat kann mit beliebigen Mengen des Anhydrides  $\text{SO}_3$  gemischt werden. Man bezeichnet solche Gemische als Oleum, wegen der öligen Beschaffenheit, oder als rauchende Schwefelsäure, weil sie in Berührung mit Luft weiße Nebel bilden. Einige physikalische Daten von häufig verwendeten Schwefelsäuren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Schwefelsäure	Spezifische Leitfähigkeit x	Spezifisches Gewicht	Mol. $\text{H}_2\text{O}$ pro Mol. $\text{SO}_3$	Smp.
4n $\text{H}_2\text{SO}_4$ bestleitende Säure	0.738	1.22	23.3	—
Kammersäure 53—57% $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.49—0.42	1.43—1.47	5.83—5.13	—30 bis —25
Dihydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 85.5% $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.098	1.79	2	+ 9
konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ des Handels 98%ige $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.06	1.84	1.11	ca. 0
Monohydrat 100%ige $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.0157	1.83	1	+ 10.4
25%iges Oleum	—	1.93	0.71	ca. 0
45%iges Oleum	—	1.97	0.50	ca. + 35
60%iges Oleum	—	1.99	0.35	0

Löslichkeitsverhältnisse der Sulfate. Die meisten Sulfate sind löslich in Wasser, schwer löslich ist das Calcium-



sulfat, sehr schwer das Strontium- und Bleisulfat und so gut wie unlöslich das Bariumsulfat. Außerdem sind verschiedene basische Sulfate (Hg, Bi, Cr) in Wasser unlöslich, lösen sich aber meist leicht nach Zusatz von Säure.

#### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelsäure gibt selbstverständlich keine Reaktion.
2. Silbernitrat erzeugt in verdünnter Lösung keine Reaktion, in konzentrierter Lösung entsteht eine weiße, kristallinische Fällung (100 Teile Wasser lösen bei 18° 0.58 Teile Salz).
3. Bariumchlorid fällt aus den verdünntesten Lösungen weißes, in Säuren unlösliches Bariumsulfat.
4. Bleiacetat fällt weißes Bleisulfat, löslich in konzentrierter Kalilauge, konzentrierter Schwefelsäure, Ammonacetat und Ammontartrat (vgl. S. 207), auch in Natriumthiosulfat.

Um in den unlöslichen Sulfaten das  $\text{SO}_4$ -Ion nachzuweisen, behandelt man sie mit Soda, wobei unlösliches Karbonat und lösliches Natriumsulfat entsteht.

Bleisulfat (auch Calcium- und Strontiumsulfat) wird durch Kochen mit Sodalösung leicht zersetzt, Bariumsulfat auf diese Weise nur sehr unvollständig, leicht dagegen durch Schmelzen mit der vierfachen Sodamenge (vgl. S. 94).

Durch naszierenden Wasserstoff (Zink und Säure) werden die Sulfate nicht reduziert.

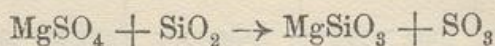
Aus Schwefelsäure, die über zweifach molar ist, wird beim Kochen mit Zink oder Cadmium langsam Schwefelwasserstoff entwickelt.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Die neutralen Salze der Alkalien schmelzen schwer, ohne Zersetzung ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 1066°,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bei 884°); die sauren Sulfate schmelzen sehr leicht ( $\text{KHSO}_4$  bei 200°) unter Abgabe von Wasser und von  $\text{SO}_3$  bei ca. 350° (vgl. S. 120).

Die Sulfate der alkalischen Erden und des Bleies erleiden beim Erhitzen mit der Bunsenflamme keine Zersetzung. Die übrigen Sulfate werden mehr oder weniger stark zersetzt.

Quantitative Zersetzung tritt ein beim Glühen mit Kieselsäure:



Alle Sulfate geben beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle Natriumsulfid, das auf blankes Silber gebracht und mit Wasser befeuchtet, einen schwarzen Fleck von Silbersulfid erzeugt, Heparreaktion.



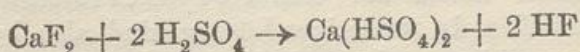
## Fluorwasserstoffsäure HF.

**Vorkommen.** Der Fluorwasserstoff wird in den Exhalationen von Vulkanen angetroffen. Die wichtigsten fluorhaltigen Mineralien sind das Natriumaluminiumfluorid ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) Kryolit, auch Eisstein genannt, monoklin kristallisierend, dann der Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ) oder Flußspat, welcher regulär kristallisiert. In kleineren Mengen tritt der Fluorit oft als Begleiter in Zinkblenden, Bleiglanz und Pyriten auf. Ferner ist das Fluor ein wesentlicher Bestandteil des Apatits  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$ , auch findet es sich in vielen Silikaten, z. B. Topas ( $\text{SiO}_4\text{F}_2$ ) $\text{Al}_2$ , Lepidolith, Chondroit u. a. m.

Das Fluor ist also immer im Boden zu finden. Fluorgehalt (in mg Fluor pro Liter) im Quellwasser: ca. 1, in seltenen Fällen bis 6; in Fluß- und Seewasser: ca. 0.6 und in Meerwasser 0.2 bis 0.3.

Das Fluor ist auch ein ständiger Bestandteil der Pflanzen und des Tierkörpers. In Getreide- und Grasaschen sind 0.3—1‰ Fluor enthalten; in Knochenaschen 0.4—4‰.

**Bildung.** Der Fluorwasserstoff wird erhalten durch Zersetzung der Fluoride mittels konzentrierter Schwefelsäure in Platin- oder Bleiretorten:



**Eigenschaften.** Der Fluorwasserstoff ist bei Temperaturen über 20° C ein farbloses Gas, das sich durch Abkühlung leicht zu einer bei 19.4° C siedenden, leicht beweglichen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit kondensieren läßt, die aus Doppelmolekülen  $\text{H}_2\text{F}_2$  besteht. Die Dämpfe des Fluorwasserstoffs besitzen einen stechenden Geruch und sind außerordentlich giftig. Auf der Haut erzeugt konzentrierte Flußsäure sehr schmerzhaft Wunden.

Die wässrige Lösung von 35.4% mit dem spez. Gew. 1.15 siedet bei 120° (Siedepunktmaximum).

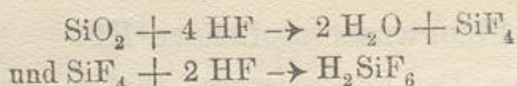
Verdünnere Lösungen lassen sich durch Eindampfen bis zu diesem Gehalt konzentrieren, während konzentriertere Lösungen beim Eindampfen HF verlieren, bis der Gehalt auf 35.4% HF gesunken ist.

Von allen Säuren unterscheidet sich die Fluorwasserstoffsäure durch ihre Fähigkeit Kieselsäure aufzulösen, eine Eigenschaft, die in der Technik zum Ätzen von Glas, in der analytischen Chemie zum Nachweis des Fluors und der Kieselsäure und ebenso zur Aufschließung von Silikaten verwendet wird.

Wegen der leichten Angreifbarkeit des Glases muß die Flußsäure in Platin-, Wachs- oder Hartgummiflaschen aufbewahrt und in Platin- oder Bleigefäßen dargestellt werden.

Fluorwasserstoff reagiert mit  $\text{SiO}_2$  wie folgt:





Die Geschwindigkeit des Angriffs ist je nach Korngröße der Kieselsäure sehr verschieden.

So fand Mackintosh<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von 9%iger Flußsäure im Überschuß auf Quarz- und Opalpulver, daß der Quarz nach einer Stunde 1.56%, der Opal dagegen 77.28% seines Gewichtes verloren hatte.

Übergießt man gefällte und geglühte Kieselsäure mit starker Flußsäure, so löst sie sich fast momentan unter Zischen und starker Erwärmung und Schäumen auf, während Quarzpulver nur ganz allmählich in Lösung geht.

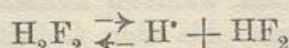
Die meisten Silikate stehen in bezug auf ihre Angreifbarkeit durch Flußsäure, zwischen der gefällten Kieselsäure und dem Quarz, doch gibt es eine Anzahl Silikate, die noch schwerer als Quarz und sogar einige, die nur unvollständig durch Flußsäure aufgeschlossen werden.

Der hohe Siedepunkt der Fluorwasserstoffsäure, sowie die Bildung saurer Salze lassen auf eine Polymerisation des Fluorwasserstoffs schließen. In wässriger Lösung sind also bei hoher Konzentration neben F'-Ion auch noch HF'<sub>2</sub>-Ion und noch komplexere Ionen vorhanden.

Die Dissoziationskonstante der Fluorwasserstoffsäure hat daher nur für einen kleinen Konzentrationsbereich im Sinne einer einwertigen Säure Gültigkeit. So findet E. Deussen<sup>2)</sup> für den Bereich von 0.01—0.001 normalen Lösungen, in denen die Flußsäure nicht mehr stark assoziiert ist, für die Dissoziationskonstante die Werte:

$$\frac{(\text{H}') \cdot (\text{F}')}{(\text{HF})} = 7.8 \cdot 10^{-4} \text{ bis } 7.4 \cdot 10^{-4}$$

während die Dissoziation der dimeren Säure nach:



als sehr weitgehend anzunehmen ist.

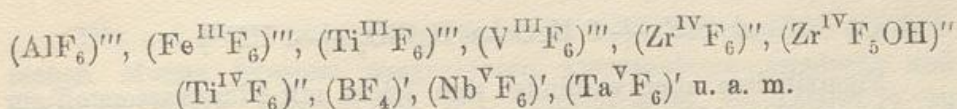
Die Fluorwasserstoffsäure ist also etwa von der Stärke der Ameisensäure. Die Lösungen der Alkalifluoride reagieren daher nur schwach alkalisch.

Charakteristisch für das Fluor ist seine Neigung zur Bildung von Komplexen mit drei- und mehrwertigen Kationen, die zum Teil sehr beständige Anionen darstellen:

<sup>1)</sup> Chem. News 54, 102 (1886).

<sup>2)</sup> Z. f. anorg. Chem. 44, 315 (1905).





Unter diesen gehören die Zirkonfluoride zu den stabilsten Fluorkomplexen. Zirkonnitrat entzieht daher den meisten Fluorsalzen das Fluorion zur Bildung der oben erwähnten Fluorkomplexe.

Infolge der Komplexbildung mit  $\text{Fe}'''$  und  $\text{Al}'''$  löst sich das  $\text{CaF}_2$  in Ferrichlorid, in Aluminiumchlorid und in Zirkonnitrat. In Aluminiumchlorid löst sich nur gefälltes  $\text{CaF}_2$  vollständig.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Fluoride der Alkalien, des Silbers, Aluminiums, Zinns und des Quecksilbers sind in Wasser löslich. Unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich sind die Fluoride der alkalischen Erden, des Bleis, Magnesiums und Zinks.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende für die Reaktionen 1, 2 und 3 gepulvertes Fluorcalcium und für die Reaktionen 4, 5, 6 und 7 eine Lösung von Fluornatrium.

1. Verdünnte Schwefelsäure<sup>1)</sup> wirkt nur wenig ein.

2. Konzentrierte Schwefelsäure<sup>2)</sup> reagiert leicht in der Wärme unter Entwicklung von Fluorwasserstoff:<sup>3)</sup>



Wird diese Reaktion im Reagenzglas vorgenommen, so greift der Fluorwasserstoff das Glas an unter Bildung von flüchtigem Fluorsilicium nach



Das bei diesen Reaktionen entstehende Fluorsilicium ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das durch Wasser sehr leicht in Kieselsäure und Fluorwasserstoffsäure gespalten wird, wobei die Metakieselsäure alsbald zur Gallerte polymerisiert.

<sup>1)</sup> Keine Entwicklung von Fluorwasserstoff. Dagegen gibt wässrige verdünnte Fluorwasserstoffsäure eine glatte transparente Glasätzung, während dampfförmiger Fluorwasserstoff das Glas rauh anätzt.

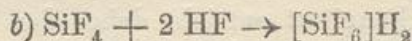
<sup>2)</sup> Nach Ruff u. Braun (B. 1914, S. 646) wendet man zur Darstellung der Flußsäure 90%ige Schwefelsäure an. Bei anhydridhaltiger Schwefelsäure kann die HF-Bildung ganz ausbleiben, indem sich die schwerflüchtige Fluorsulfonsäure ( $\text{SO}_2\text{F}(\text{OH})$ ) bildet.

<sup>3)</sup> Das wasserfreie Aluminiumfluorid ( $\text{AlF}_3$ ) ist unlöslich in Wasser und wird durch Kochen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht zersetzt; nur durch Schmelzen mit Soda kann es aufgeschlossen werden. Beim Erhitzen sublimiert es unzersetzt. Die wasserhaltigen Aluminiumfluoride ( $\text{AlF}_3 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{AlF}_3\text{HF} + 8\text{H}_2\text{O}$ ) sind löslich in Wasser und werden durch Schwefelsäure leicht zersetzt.

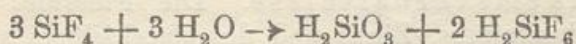




Fluorsilicium aber verbindet sich leicht mit Fluorwasserstoff zur komplexen Kieselfluorwasserstoffsäure:

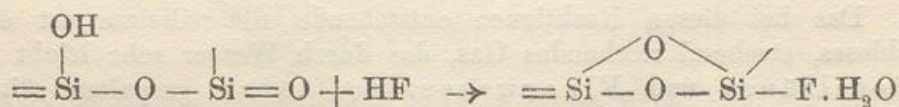


einer Verbindung, die in Wasser ziemlich beständig ist. Es finden demnach bei der Einwirkung von  $\text{SiF}_4$  auf Wasser die in Gleichung a) und b) dargestellten Vorgänge gleichzeitig statt; die Gesamtreaktion ist daher:



Erhitzt man also ein Fluorid im Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure und läßt die entweichenden Dämpfe auf Wasser wirken, indem man einen befeuchteten Glasstab in das Reagenzglas hält, so wird das Wasser am Glasstab infolge der Ausscheidung von Kieselsäuregallerte getrübt. Man nennt diese Probe die Tetrafluoridprobe.

Bemerkung. Obwohl die Tetrafluoridprobe bei Anwendung größerer Fluoridmengen nie versagt, so bleibt sie bei gewissen fluorhaltigen Mineralen, wie Topas, Turmalin usw., aus. Sie kann aber auch bei reinem Fluorid ganz ausbleiben, namentlich wenn das Fluorid in geringer Menge gemengt mit einem großen Überschuß der leicht angreifbaren Modifikation der Kieselsäure vorliegt, worauf K. Daniel<sup>2)</sup> zuerst aufmerksam gemacht hat. Das Versagen der Probe ist auf die Bildung von nichtflüchtigen Oxyfluoriden zurückzuführen. In den hochpolymeren Molekülen der noch teilweise hydratisierten Kieselsäure sind genügend reaktionsfähige Stellen anzunehmen, die wie folgt reagieren:



Aus diesem Grunde fällt die Tetrafluoridprobe negativ aus, wenn eine relativ große Menge amorpher, hydratisierter Kieselsäure vorhanden ist. Ebenso kann bei geringen Mengen von Quarz die Probe versagen — auch wenn genügend Fluorid vorhanden ist — infolge der schweren Angreifbarkeit des Quarzes. Man verwende daher für die Tetrafluoridprobe stets feingepulverten Quarz.

Nach Daniel führt man die Tetrafluoridprobe auf Fluor am vorteilhaftesten aus wie folgt:

<sup>1)</sup> Versuche zur Bestimmung des Gleichgewichtes von E. Baur, Z. phys. Ch. 48, 483 (1904).

<sup>2)</sup> Z. f. anorg. Ch. 38, 299 (1904).



Die auf Fluor zu prüfende Substanz wird mit ungefähr der dreifachen Menge feinstem ausgeglühten Quarzpulvers gemischt und dann in einem Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angertührt. Nun verschließt man das Reagenzglas mit einem einfach durchbohrten Kork mit seitlichem Ausschnitt. Durch die Bohrung des Korkes geht ein unten verdickter, mit schwarzem Asphaltlack bestrichener Glasstab, an dessen unterem Ende ein Tropfen Wasser hängt. Man schiebt den Glasstab so weit in die Röhre hinein, daß das untere Ende etwa um den  $1\frac{1}{2}$ -fachen Röhrendurchmesser von dem Reaktionsgemisch entfernt ist. Erwärmt man nun gelinde über einem kleinen Flämmchen, so bildet sich fast momentan ein Kranz von gallertiger Kieselsäure am Wassertropfen, die sich gegen den schwarzen Asphaltlack scharf abhebt. In Röhren von 1 cm Durchmesser lassen sich Fluormengen, entsprechend 1 mg Fluorcalcium, in Röhren von 0.5 cm Durchmesser Fluormengen entsprechend 0.1 mg Fluorcalcium sicher nachweisen.

**3. Die Ätzprobe.** Die auf Fluor zu prüfende, kieselsäurefreie Substanz wird im Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und mit einem Uhrglas bedeckt, dessen konvexe Seite mit einem dünnen Wachüberzug versehen ist. An einzelnen Stellen wird das Wachs entfernt. Durch gelindes Erhitzen tritt bei Anwesenheit von Fluor an den betreffenden Stellen Glasätzung auf. Während des Versuches ist für genügende Kühlung des Uhrglases durch Aufgießen von Wasser zu sorgen.

Beim Nachweis von Spuren von Fluor läßt man den Tiegel mit dem Uhrglas 12 Stunden lang kalt stehen und erwärmt erst dann einige Minuten. Bei Anwesenheit von nur 0.0003 g Fluorcalcium läßt sich die Ätzung noch deutlich erkennen, vorausgesetzt, daß man einen Tiegel von passender Größe zum Versuche wählt.

Enthält die Substanz neben Fluorid noch viel amorphe Kieselsäure oder liegt ein durch Schwefelsäure schwer zersetzbares Silikat (Topas usw.) vor, so versagt die Tetrafluoridprobe, wie oben erwähnt. In diesen Fällen muß das Silikat aufgeschlossen werden und nach Abtrennung des Fluors als  $\text{CaF}_2$  wird die Ätzprobe ausgeführt:

Die aufzuschließende Probe wird mit der sechsfachen Menge Soda vermischt, im Platintiegel zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt. Das Fluor geht dabei als  $\text{NaF}$ , die Kieselsäure als  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  in Lösung.

Die Kieselsäure wird nun mit Ammonsalzen, Zinkoxydammoniak oder mit Cadmiumhydroxyd aus der Alkali reagierenden Lösung gefällt (vgl. S. 437). Aus dem neutralisierten Filtrat wird dann das Fluor mit  $\text{CaCl}_2$  als  $\text{CaF}_2$  gefällt. Mit dem getrockneten  $\text{CaF}_2$  wird hierauf die Ätzprobe ausgeführt.

**4. Silbernitrat** erzeugt aus löslichen Fluoriden keine Fällung. ✓



5. Bariumchlorid erzeugt in neutraler Lösung von Alkalifluoriden sowie in freier Flußsäure eine dicke, voluminöse Fällung von Bariumfluorid, das in großen Mengen von Mineralsäure löslich ist. Übersättigt man die saure Lösung mit Ammoniak, so wird kein Bariumfluorid gefällt, auch nicht beim Kochen der Lösung, weil das Bariumfluorid (wie das Calciumfluorid) in viel Ammonsalz löslich ist.

6. Calciumchlorid erzeugt eine weiße, schleimige Fällung, schwer löslich in Salz- und Salpetersäure, fast unlöslich in Essigsäure. Das gefällte Calciumfluorid ist wegen seiner schleimigen Beschaffenheit außerordentlich schwer zu filtrieren.

Leichter filtrierbar wird der Niederschlag, wenn man ihn zusammen mit Calciumkarbonat erzeugt. Wird der gewaschene Niederschlag schwach geglüht und dann mit verdünnter Essigsäure behandelt, so hinterbleibt das Calciumfluorid in dichter Form.

Für die Entfernung kleiner Mengen Calciumfluorid aus einer Lösung verwendet man am besten eine Reagenzglaszentrifuge.

7. Ferrichlorid bildet in ganz schwach saurer Lösung mit Fluorion das farblose komplexe Anion  $\text{FeF}_6'''$ . Infolge der Bildung dieses Ions wird das rote Ferrirhodanid auf Zusatz von Fluorion entfärbt. Das Natriumsalz  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  ist in konzentrierter Natriumchloridlösung schwer löslich.

Durch Laugen und Ammoniak wird der Komplex unter Abscheidung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zersetzt.

8. Bleichlorid. Eine gesättigte Bleichloridlösung erzeugt in neutraler Lösung von Alkalifluorid eine kristalline Fällung von Bleifluorchlorid  $\text{PbFCl}$ , das im überschüssigen Fällungsmittel unlöslich, in Salzsäure und Essigsäure aber leicht löslich ist<sup>1)</sup>.

9. Zirkonnitrat. Versetzt man eine Fluoridlösung mit Zirkonnitrat, so entsteht ein weißer Niederschlag von Zirkonfluorid, der sich im Überschuß von Zirkonnitrat löst, unter Bildung des Zirkonfluoridkomplexes, der sehr beständig ist.

Wird zu einer Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium ca. 10 ccm (ca.  $m/20$ ) ein Überschuß von Zirkonnitrat ca. 100 ccm (ca.  $m/40$ ) gegeben, so entsteht ein selbst in starker Salzsäure beständiger, roter Zirkonalizarinlack. Die so erhaltene Lösung ist haltbar und wird zur Prüfung auf sehr geringe Mengen Fluor ca. 100 mal verdünnt; mit konzentrierter Salzsäure und hierauf mit einer Fluoridlösung versetzt, tritt durch Freisetzen der Alizarinsulfosäure Gelbfärbung ein. Es läßt sich nach geeigneter Versuchsanordnung  $\frac{1}{1000}$  mg Fluor noch erkennen. Gibt man zum salzsauren Reagens festes  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}$  oder Silicofluoride, so tritt selbst mit diesen die Reaktion ein.

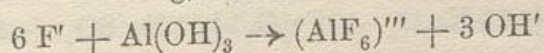
<sup>1)</sup> Vgl. Stark, Z. f. anorg. Ch. 70, 173 (1911).



Die Prüfung mit Alizarinzirkonlack ist meistens einfacher als die Ätzprobe. Phosphorsäure und Schwefelsäure in größerer Menge stören jedoch die Reaktion<sup>1)</sup>.

10. Lantanacetat fällt auch noch aus sehr verdünnten Alkalifluoridlösungen beim Erhitzen weißes basisches Fluorid.

11. Aluminiumhydroxyd. Versetzt man frischgefälltes, bis zur neutralen Reaktion ausgewaschenes Aluminiumhydroxyd mit einer neutralen Alkalifluoridlösung, so bildet sich der Kryolitkomplex nach:



wobei stark alkalische Reaktion infolge der freiwerdenden Hydroxylionen auftritt. (Rötung von Phenolphthalein.) Diese Probe eignet sich zur Unterscheidung von Aluminium- und Zinkhydroxyd.

#### Aufschließung von unlöslichen Fluoriden.

a) Fluorcalcium läßt sich durch Schmelzen mit Natriumkarbonat nicht vollständig aufschließen. Der wässrige Auszug der Schmelze enthält zwar immer beträchtliche Mengen Fluor, aber nie die Gesamtmenge desselben. Mischt man aber das Fluorid mit Kieselsäure<sup>2)</sup> oder einem Silikat, so findet vollständige Zersetzung statt. Laugt man die Schmelze mit Wasser aus, so gehen Fluornatrium und Natriumsilikat in Lösung, während das Calcium als Karbonat ungelöst zurückbleibt und durch Behandeln mit Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden kann.

b) Die Fluoride werden alle leicht durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Sulfate übergeführt<sup>3)</sup>, die man, wie unter Schwefelsäure angegeben, weiter auf Basen untersucht.

#### Nachweis von Fluor in fluorhaltigen Silikaten.

Der Aufschluß von Topas und ähnlichen Mineralien erfolgt sehr schwer. Erhitzt man sie aber mit Kaliumbisulfat ( $KHSO_4$ ) im schwerschmelzbaren Glasrohr, so zersetzen sie sich leicht unter Abgabe von  $SiF_4$ , das in Natronlauge aufgefangen wird. Mittels den obenerwähnten Reaktionen läßt sich dann Fluor nachweisen.

#### Nachweis von Fluor in Pyriten nach F. P. Treadwell.

Manche Pyrite enthalten geringe Mengen Fluor, was für die Darstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren schädlich

<sup>1)</sup> Vgl. De Boer, Chem. Weekblad (1924).

<sup>2)</sup>  $CaF_2 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2 NaF$

Dieses Gleichgewicht wird durch die Anwesenheit von Kieselsäure nach rechts verschoben unter Bildung von Silicofluorid:

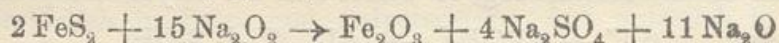
$CaCO_3 + 6 NaF + 4 SiO_2 \rightarrow Na_2SiF_6 + 2 Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + CO_2$

<sup>3)</sup> Ausgenommen  $AlF_3$  (vgl. S. 421, Fußnote 3).



ist. Wegen des hohen Schwefelgehaltes im Pyrit bereitet der direkte Nachweis des Fluors Schwierigkeiten.

Man mischt 2 g fein gepulverten Pyrit mit 12 g Natriumperoxyd und 1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,<sup>1)</sup> bringt das Gemisch in einen geräumigen Nickeltiegel, bedeckt die Mischung mit 2 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und erhitzt im bedeckten Tiegel über sehr kleiner Flamme. In wenigen Minuten tritt eine sehr heftige Reaktion ein, wobei der Schwefel quantitativ zu Sulfat und das Eisen in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert wird:

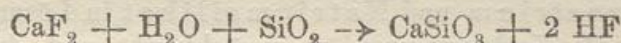


Sobald die Masse ruhig schmilzt, läßt man erkalten, nimmt mit Wasser auf und filtriert. Alles Fluor befindet sich nun im Filtrat, das als Calciumfluorid abgeschieden und mittels der Ätzprobe (S. 423) nachgewiesen wird.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Neutrale trockene Alkalifluoride zersetzen sich beim Glühen nicht, sind aber ebenso wie das Calciumfluorid bei heller Glut schon merklich flüchtig.

Beim Glühen in feuchter Luft, zumal bei Gegenwart von Kieselsäure, tritt langsame Zersetzung ein nach:



Saure Fluoride geben beim Erhitzen leicht Fluorwasserstoff ab, bemerkbar an der starken Ätzung des Reagenzglases, in dem die Erhitzung vorgenommen wird.

### Das freie Fluor F. At.-Gew. = 19.00.

Ordnungszahl 9; Gasdichte 38.0 (Wasserstoff = 2); Dichte (flüssig) 1.14; Schmelzpunkt  $-223^\circ$ ; Siedepunkt  $-187^\circ$ ; Wertigkeit 1; Potential  $\text{F}_2/2\text{F}' = 1.9$ .

Das freie Fluor  $\text{F}_2$  ist ein schwach gelbgrünes Gas von stechendem Geruch.

**Darstellung und Eigenschaften.** Fluor ist als das elektro-negativste Element äußerst reaktionsfähig. Typisch für das Fluor ist seine Fähigkeit, die Elemente, mit denen es sich verbindet, zur Betätigung ihrer höchsten Valenzstufen anzuregen. So entsteht z. B. mit Schwefel  $\text{SF}_6$ , mit Osmium  $\text{OsF}_8$  usw. Außer mit Sauerstoff und den Edelgasen verbindet es sich mit allen Elementen. Mit Sauerstoff bildet es weder Oxyde noch Oxydsäure, es tritt also nie mit positiver Wertigkeit auf. Seine Darstellung gelingt nur durch anodische Oxydation.

<sup>1)</sup> Enthält der Pyrit keine Gangart, so fügt man noch 0.1 g Kieselsäure hinzu.



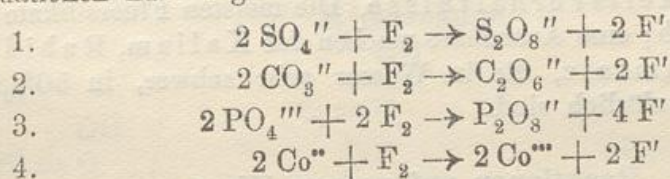
H. Moissan<sup>1)</sup> stellte das Fluor zum erstenmal dar durch Elektrolyse einer Lösung von saurem Kaliumfluorid  $\text{KHF}_2$  in wasserfreier Flußsäure bei  $-23^\circ$ . Er benutzte als Gefäß ein U-Rohr aus Platin und Elektroden aus Platiniridium.

In neuester Zeit wurde die Darstellung des Fluors sehr vereinfacht durch Argo, Mathers, Humiston und Anderson<sup>2)</sup> und dann durch Fr. Meyer und W. Sandow<sup>3)</sup>. Die genannten Autoren erkannten die Notwendigkeit mit vollkommen wasserfreien Elektrolyten zu arbeiten, wodurch die Verwendung von Kupfer und Graphit als Elektrodenmaterial möglich wird. Sie elektrolysierten eine Schmelze von Alkalifluorid bei  $220-300^\circ$ , die leicht vollkommen wasserfrei hergestellt werden kann, mit einer Kupferkathode und einer Graphitanode, wobei das Fluor mit Stromausbeuten bis 77% erhalten wurde. Zur Aufnahme des Elektrolyten diente ein Graphittiegel.

Solange noch Spuren von Wasser im Elektrolyten vorhanden sind, wird anodisch vorwiegend Ozon entwickelt, welches die Graphitanode stark angreift, während an der vollkommen trockenen Anode das Fluor ohne merkliche Verunreinigung durch Tetrafluorkohlenstoff entwickelt wird<sup>4)</sup>.

**Verhalten des Fluors in wässriger Lösung.** Fluor entzieht dem Wasser seinen Wasserstoff unter Bildung von Fluorwasserstoff, während der freigesetzte Sauerstoff je nach den Versuchsbedingungen sich verschieden verhält. Bei Zimmertemperatur wird nach Fr. Fichter<sup>5)</sup> vorwiegend Wasserstoffsuperoxyd gebildet, das sich aber nur bis zu einem Gehalt von 0.2% anreichert. Bei Kühlung und großem Fluorüberschuß wird vorwiegend Ozon gebildet. Für die Oxydationen, die sich mit Fluor in wässriger Lösung ausführen lassen, sei auf die Arbeiten von Fr. Fichter in den *Helv. Chim. Acta* verwiesen.

Im folgenden sind einige der von Fichter untersuchten Oxydationen kurz angeführt:



In Analogie zu den Reaktionen 1 bis 3 entsteht aus dem einwertigen Acetation durch die Oxydation mit Fluor das Diacetylperoxyd:

<sup>1)</sup> Vgl. H. Moissan, *Das Fluor und seine Verbindungen* (1900), 79 ff.

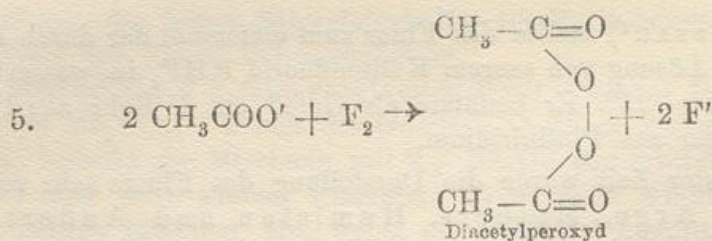
<sup>2)</sup> *Tr. A. Elektrochem. Soc.* 35, 335 (1919); 36, 207 (1919).

<sup>3)</sup> *B.* 54, 759 (1921).

<sup>4)</sup> Vgl. W. D. Treadwell und A. Köhl, *Helv. Chim. Acta* IX. 685 (1926).

<sup>5)</sup> *Helv. Chim. Acta* IX. 1093 (1926).





### Reaktionen auf trockenem Wege.

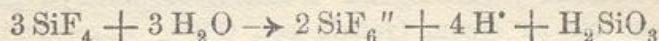
Das Fluor verbindet sich mit den meisten Metallen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Unter Feuererscheinung reagiert es mit Silicium zu  $\text{SiF}_4$ , mit Bor zu  $\text{BF}_3$  und mit Holzkohle zu  $\text{CF}_4$ .

Gold und die Platinmetalle werden in der Hitze ebenfalls heftig angegriffen. Kupfer und Silber erhalten bei gewöhnlicher Temperatur einen Überzug von Fluorid, der sie bis gegen  $300^\circ \text{C}$  vor weiterem Angriff schützt. Von ganz trockenem Fluorgas wird auch Glas unter  $100^\circ \text{C}$  nur wenig angegriffen.

### Kieselfluorwasserstoffsäure $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist nur in wässriger Lösung bekannt; ihre Salze sind recht beständig.

**Bildung.** Beim Einleiten von Siliciumtetrafluorid in Wasser bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Kieselsäurehydrat:



Nach dieser Darstellungsweise entstehen nur verdünnte Lösungen der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Eine 13,3%ige Lösung von  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  siedet bei 720 mm Druck noch unzersetzt. Konzentriertere Säure gibt einen  $\text{SiF}_4$  reichen Dampf. Im Kondensat scheidet sich Kieselsäure aus.

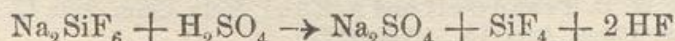
**Löslichkeitsverhältnisse.** Die meisten Fluorsilikate sind in Wasser löslich; eine Ausnahme machen das Kalium, Rubidium und das Bariumsalz, die in Wasser sehr schwer, in 50%igem Alkohol ganz unlöslich sind.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kieselfluornatrium ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ).

1. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nur wenig ein.

2. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt alle Fluorsilikate leicht unter Entwicklung von Fluorsilicium und Fluorwasserstoff:





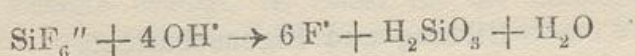
wird diese Reaktion im Platintiegel vorgenommen, so gibt das entweichende Gas die Ätzprobe sowie die Tetrafluoridprobe.

3. Silbernitrat erzeugt keine Fällung.

4. Bariumchlorid erzeugt eine kristallinische Fällung von  $\text{BaSiF}_6$ . Molare Löslichkeit bei  $17^\circ = 1.0 \cdot 10^{-3}$ .

5. Kaliumchlorid erzeugt aus nicht zu verdünnten Lösungen eine gallertige Fällung von Kieselfluorkalium ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ). Molare Löslichkeit bei  $17.5^\circ = 1.7$ . Im Überschuß von Kaliumchlorid und in 50%igem Alkohol ist das Kieselfluorkalium so gut wie unlöslich, leicht löslich dagegen ist es in Ammoniumchlorid.

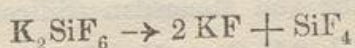
6. Ammoniak zersetzt beim Erwärmen alle löslichen Fluorsilikate unter Abscheidung von gallertiger Kieselsäure:



7. Alkalihydroxyd und Alkalikarbonate zersetzen die Fluorsilikate schon in der Kälte unter Abscheidung von gallertiger Kieselsäure.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Fluorsilikate werden in der Hitze in Fluorid und Fluorsilicium zersetzt:

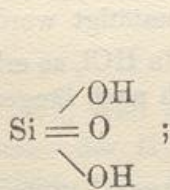


Das entweichende Gas trübt Wasser, der Rückstand gibt alle Reaktionen der Fluorwasserstoffsäure.

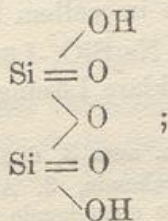
### Gruppe VII.

Feuerbeständige Säuren, die mit Alkalien lösliche Salze bilden.

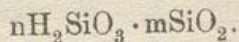
#### Kieselsäure.



Metakieselsäure,



Dikieselsäure,



Polykieselsäure.

Vorkommen. Kieselsäurehydrate finden sich in der Natur als amorphe Stoffe von schwankendem Wassergehalt, so der Wasseroval mit ca. 36% Wasser, der Opal mit 5–12% und der Hyalith



mit ca. 3%; aber keiner dieser Stoffe stellt eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung dar.

Das Anhydrid ( $\text{SiO}_2$ ) kommt hexagonal trapezoe-drisc-h-tetradoe-drisc-h kristallisierend als Quarz (Bergkristall) vor, als Tridymit (Umwandlungspunkt  $875^\circ$ ) rhombisch, durch Zwillingsbildung pseudo-hexagonal und als Christobalit (Umwandlungspunkt  $1470^\circ$ ) kubisch kristallisierend.

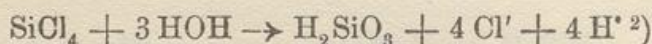
Ferner findet sich amorphe Kieselsäure und das kristallisierte Anhydrid sehr häufig miteinander gemischt als Feuerstein, Achat, Chalcedon, Jaspis usw.

Am häufigsten findet sich die Kieselsäure in zahlreichen Salzen, denen komplexe Kieselsäuren zugrunde liegen<sup>1)</sup>.

### Bildung und Eigenschaften.

Die Kieselsäure kann leicht rein erhalten werden:

a) durch Hydrolyse des Chlorids nach:



b) durch Zersetzen des Methylesters mit Wasser nach Grimaux<sup>3)</sup>:



c) durch Zersetzung von Monosilan (Silicomethan) mit Wasser:



d) durch Zersetzung von Alkalisilikaten (Wassergläsern) mit Säuren:



Das Kieselsäurehydrat, welches durch Ansäuern von Wasserglas-lösung entsteht, ist von Graham<sup>4)</sup> zuerst untersucht worden. Sehr wertvolle Angaben über dessen Eigenschaften verdanken wir Mylius und Groschuff<sup>5)</sup>. Die Beobachtungen dieser Autoren sind von Willstätter<sup>6)</sup> und auch durch eingehende Versuche von W. Wieland im hiesigen Laboratorium in vollem Umfang bestätigt worden.

Neutralisiert man eine 0.5 m  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Lösung mit 2n HCl, so erhält man zunächst eine vollkommen klare Lösung, die auch nach längerem

<sup>1)</sup> Vgl. J. Jakob, *Helv. Chim. acta* 3, 669 (1920).

<sup>2)</sup> H. Freundlich, *Kapillarchemie*, 3. Aufl. 858 (1923). Willstätter neutralisiert bei dieser Darstellung die entstehende Salzsäure mit suspendiertem Silberoxyd. *B.* 61, 2280 (1928).

<sup>3)</sup> *C. r.* 89, 1434 (1884).

<sup>4)</sup> *A.* 121, 36 (1862).

<sup>5)</sup> *B.* 39, 116 (1906).

<sup>6)</sup> *B.* 61, 2280 (1928).

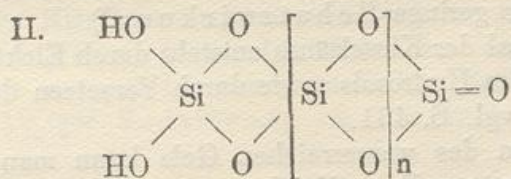
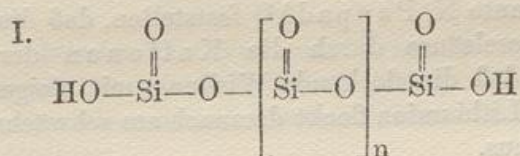


Stehen keine Trübung zeigt. Die Lösung stellt indessen einen metastabilen Zustand des Kieselsäurehydrats dar.

Versetzt man die Lösung mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bis zum Umschlagspunkt von Phenolphthalein ( $p_H = 8.5-9$ ), so trübt sich vorerst die Lösung und erstarrt dann bald zu einer opaleszierenden Gallerte.

In den ersten 1—2 Tagen verhält sich das Kieselsäurehydrat wie ein molekular gelöster Stoff: Das Kieselsäurehydrat diffundiert anfänglich bis zu 90% und mehr<sup>1)</sup> durch Kollodiummembranen und erzeugt eine gut meßbare Gefrierpunktsdepression, die einem Molekulargewicht von ca. 150 entsprechen würde. Ein großer Teil der Kieselsäure zum mindesten muß daher molekular gelöst angenommen werden. Da aber das Silicium in wässriger Lösung seine Nebenvalenzen (zwei) mit größter Energie betätigt, ist selbst für die molekular gelöste Kieselsäure im Gegensatz zur Kohlensäure eine meßbare Flüchtigkeit nicht zu erwarten.

Mit der Kieselsäurehydratlösung geht nun eine langsame Veränderung vor: Ihre Gefrierdepression nimmt allmählich ab. Nach 2—3 Tagen hat die Lösung die Fähigkeit angenommen, Eiweißlösungen zu koagulieren. Das primäre Kieselsäurehydrat verliert allmählich in der Kälte, rascher beim Erhitzen einen Teil seines Hydratwassers, und zwar derart, daß eine Polymerisation der primären Hydratmoleküle erfolgt, wobei die Bildung der folgenden beiden Typen der Kieselsäure zu erwarten sind:



Wie weit sich der hier veranschaulichte maximale und minimale Abstand der Hydroxylgruppen in den Eigenschaften der Kieselsäure auswirkt, z. B. im selektiven Adsorptionsvermögen, läßt sich noch nicht übersehen.

Die polymerisierte, aber noch klare Lösung der Kieselsäure wird als Hydrosol bezeichnet, während wasserhaltige, gefällte Kieselsäurehydrate Hydrogele darstellen.

<sup>1)</sup> Zsigmondy und Heyer, Z. f. anorg. Chem. 68, 169 (1910).



Das Hydrosol der Kieselsäure kann durch Dialyse weitgehend gereinigt werden; vgl. Zsigmondy und Heyer<sup>1)</sup>.

Sehr bemerkenswert ist, daß die Teilchen der hydrosolen Kieselsäure im allgemeinen negativ geladen sind und sowohl in saurer wie in schwach alkalischer Lösung zur Anode wandern. Erst in Gegenwart von sehr viel Wasserstoffionen kehrt die Kieselsäure ihren Wanderungssinn um und geht zur Kathode.

Es hängt dies offenbar damit zusammen, daß die Siliciumatome auch dem Hydroxyl des Wassers gegenüber ihre beiden Nebenvalenzen betätigen, wodurch eine Aufladung der Teilchen erfolgt. Wir haben uns vorzustellen, daß auf diese Weise auf der Oberfläche der Teilchen eine elektrische Doppelschicht ausgebildet wird, mit dem negativen Belag auf den Teilchen, dem positiven in der Lösung. Die elektrische Energie dieser Doppelschicht reicht aus, die Teilchen wie Ionen in Lösung zu halten und insbesondere die Vereinigung der kolloiden Teilchen zu verhindern. Das Potential einer solchen Doppelschicht muß erfahrungsgemäß ca. 60 Millivolt betragen, um die Teilchen in Lösung halten zu können.

Zusatz von sehr viel H-Ionen vermindert zunächst diese Doppelschicht und begünstigt die Ausfällung der Kolloidteilchen. Durch einen großen Überschuß aber wird die Doppelschicht durch Adsorption erneut aufgebaut, und zwar mit umgekehrten Vorzeichen der Beladung. Das Kieselsäureteilchen ist jetzt positiv geladen und wandert zur Kathode.

In der Tat konnte N. Pappadà<sup>2)</sup> feststellen, daß die Koagulation von hydrosoler Kieselsäure durch die Kationen der Alkalisalze bewirkt wird und daß die flockende Wirkung mit steigendem Atomvolumen zunimmt. Lithiumion flockt demnach am schwächsten, Cäsiumion am stärksten aus.

Merkwürdigerweise zeigt kolloide Kieselsäure dem kolloiden Gold gegenüber eine sehr geringe Schutzwirkung<sup>3)</sup>.

Das Hydrogel der Kieselsäure entsteht durch Elektrolytfällung, durch Eindampfen des Hydrosols sowie durch Versetzen des Hydrosols mit Natriumsilikat vgl. S. 431.

Beim Trocknen des wasserreichen Gels kann man zwar keine Stufen mit konstantem Dampfdruck zeigen, wohl aber verschiedene Stadien der Entwässerung unterscheiden.

Über die Gelstruktur der Kieselsäure finden sich in den grundlegenden Arbeiten von van Bemmelen<sup>4)</sup> wertvolle Angaben. Es wird dort u. a. gezeigt, daß die Entwässerung und die Wiederwässerung der Gele nur zum Teil umkehrbare Vorgänge sind. Ferner

<sup>1)</sup> L. c.

<sup>2)</sup> Gazzeta chim. Ital. 33, 272 (1903).

<sup>3)</sup> J. M. van Bemmelen, Z. f. anorg. Chem. 59, 225 (1908).

<sup>4)</sup> Z. f. anorg. Chem. 18, 98 (1898).



durchläuft das Kieselsäuregel verschiedene Dampfdruckkurven bei der Entwässerung. Die Struktur der Gele wird offenbar durch verschiedene Faktoren beeinflusst, z. B. Herstellungsart und Alter der Gele, ferner die Entwässerungsgeschwindigkeit und die Entwässerungstemperatur.

J. M. van Bemmelen<sup>1)</sup> unterscheidet 4 Arten der Bindung des Wassers im Hydrogel der Kieselsäure:

- a) in größeren Höhlen des Gewebes eingeschlossenes,
- b) in kapillaren Höhlen eingesogenes,
- c) micellar gebundenes,
- d) chemisch gebundenes.

In dem Maße, wie dem Gel Wasser entzogen wird, ändert sich seine Konsistenz.

120 Mol.  $H_2O$  (97%) bei leisestem Druck fließt Wasser ab,  
40–30 „ „ (86%) läßt es sich schon schneiden,  
12 „ „ (78%) ist es schon zerreibbar,  
6 „ „ (60%) ist es augenscheinlich schon trocken;  
wird das Gel noch weiter eingetrocknet, so nimmt das Volumen bis zu einem charakteristischen Punkte ab, den van Bemmelen<sup>1)</sup> als Umschlagspunkt bezeichnet hat. Von hier ab bleibt das Volumen konstant. Die weitere Entwässerung führt zu einer auffallenden Änderung im optischen Verhalten des Gels: das vorher klare Gel trübt sich, wird kreideweiß (Umschlag van Bemmelen<sup>s</sup>); schließlich klärt es sich wieder, wenn der Wassergehalt unter etwa ein Mol. gesunken ist.

Das beträchtliche Adsorptionsvermögen gegenüber Anionen kann am einfachsten mit Farbstoffen gezeigt werden. Saure Farbstoffe werden nur schwach und reversibel, basische Farbstoffe dagegen sehr stark adsorbiert.

In dem Grade, wie die Entwässerung fortschreitet, nimmt die Löslichkeit der Kieselsäure sowohl in Säuren wie auch in Alkalien ab.

1. Die lufttrockene Kieselsäure mit ca. 16·65%<sup>2)</sup> Wasser ist in Säuren merklich und durch  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$  stündige Digestion mit 1%iger Sodalösung im Wasserbade vollständig löslich.

2. Die bei 100° getrocknete Säure mit ca. 13·60% Wasser ist in Säuren fast unlöslich, leicht löslich dagegen in 1%iger Natriumkarbonatlösung durch  $\frac{1}{4}$  stündige Digestion im Wasserbade, noch leichter durch Kochen.

3. Die bei 200° getrocknete Säure mit ca. 5·66% Wasser und die bei 300° getrocknete Säure mit 3·40% Wasser

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. 18, 98 (1898).

<sup>2)</sup> Der Wassergehalt schwankt mit der Dauer des Trocknens und mit dem Barometerstand. Vgl. van Bemmelen, Zeitschrift f. anorg. Ch. 13, 233.



lösen sich, wenn auch langsamer als die vorigen, vollständig durch Digestion mit 1%iger Sodalösung im Wasserbade.

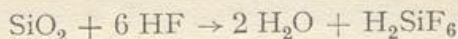
4. Das bei schwacher Rotglut erhaltene Anhydrid ( $\text{SiO}_2$ ) löst sich bei  $\frac{1}{2}$ stündiger Digestion mit 1- oder 5%iger Sodalösung bei Wasserbadtemperatur nicht mehr vollständig, wohl aber nach zweistündigem Kochen.

5. Das heftig geglühte Anhydrid ist in 5%iger, kochender Sodalösung nur nach langem, wiederholtem Kochen löslich, dagegen leicht löslich in starker Natron- oder Kalilauge bei Siedehitze.

6. Das in der Natur vorkommende Anhydrid (Quarz) ist als Pulver, wie man es durch Verreiben im Achatmörser erhält, in 5%iger Sodalösung so gut wie unlöslich und in Kalilauge außerordentlich schwer löslich. Bei sehr feiner Verteilung, wie man sie durch Schlämmen erhält, ist das Anhydrid auch in 5%iger Sodalösung vollkommen löslich<sup>1)</sup>.

Aus obigem ergibt sich, daß die Löslichkeit des Kieselsäureanhydrids in Alkalikarbonaten von der Feinheit des Materials abhängt.

Von wässriger Flußsäure werden die Kieselsäuren<sup>2)</sup>, ebenso das Anhydrid, gelöst unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure:



Beim Verdampfen dieser Lösung entweichen Fluorwasserstoff und Fluorsilicium unter Hinterlassung von geringen Mengen Kieselsäure, weil das Fluorsilicium durch vorhandenes Wasser hydrolytisch gespalten wird (siehe Seite 428). Will man daher die Kieselsäure durch Flußsäure völlig verflüchtigen, so muß die hydrolytische Wirkung des Wassers aufgehoben werden, was man leicht erreicht durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure.

Um also die Kieselsäure vollständig mittels Flußsäure zu verflüchtigen, versetzt man sie zunächst mit ein wenig Wasser und höchstens  $\frac{1}{2}$  ccm konzentrierter Schwefelsäure, fügt dann Flußsäure hinzu, verdampft im Wasserbade, bis die Masse nicht mehr nach Flußsäure riecht, und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen im schräg liegenden Tiegel über freier Flamme. Bei Gegenwart von viel Kieselsäure ist diese Operation zwei- eventuell dreimal zu wiederholen.

<sup>1)</sup> G. Lunge und C. Millberg, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1897, S. 398.

<sup>2)</sup> Vgl. S. 419.



Die Salze der Kieselsäure, die Silikate, sind außerordentlich zahlreich und meist sehr beständig. Viele sind so beständig, daß sie sogar von konzentrierten Säuren nicht angegriffen werden; andere werden durch Säuren leicht zersetzt.

In Wasser sind nur die Alkalisilikate löslich.

Gemäß der verschiedenen Löslichkeit der Silikate unterscheiden wir:

A. Wasserlösliche Silikate.

B. Wasserunlösliche Silikate, die wir wiederum einteilen in:

α) durch Säuren zersetzbare und

β) durch Säuren nicht zersetzbare Silikate.

#### A. Wasserlösliche Silikate.

Die Alkalisilikate erhält man durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid oder irgendeines Silikats mit Alkalihydroxyden oder Alkalikarbonaten:



Natriumsilikat wurde von G. Fritschel<sup>1)</sup> und später von K. A. Vesterberg<sup>2)</sup> als rhombisch kristallisierendes Enneahydrat erhalten:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Die Kristalle verwitern leicht an der freien Luft. Die Entwässerungskurve des Enneahydrates zeigt einen Haltepunkt, der auf die Existenz des Trihydrates  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  schließen läßt. Von E. Jordis wurde ferner das Hexahydrat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) beschrieben.

Das Natriumorthosilikat ist nur aus dem Schmelzfluß erhältlich. Selbst in stark alkalischer Lösung würde dasselbe hydrolytisch zu Hydroxyd und Natriummetasilikat ( $\text{SiO}_3''$ ) abgebaut.

Auch das Disilikat ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) ist aus wässriger Lösung nicht erhalten worden. Ebenso lassen sich keine Kaliumsalze dieser Säuren zur Kristallisation bringen.

Das Lithiummetasilikat ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) ist im Gegensatz zum Natriummetasilikat nach Wallace<sup>3)</sup> nicht hygroskopisch.

Aus dem Schmelzfluß erhaltenes Lithiumorthosilikat ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) wurde von P. Niggli<sup>4)</sup> beschrieben.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 34, 135.

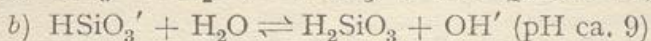
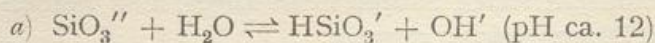
<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 88, 341 (1914).

<sup>3)</sup> Z. anorg. Chem. 56, 276 u. 58, 98 (1908).

<sup>4)</sup> Z. anorg. Chem. 84, 260 (1914).



**1. Säuren.** Die Alkalisilikate reagieren in wässriger Lösung stark alkalisch, da sie weitgehend hydrolytisch dissoziiert sind:

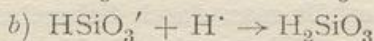
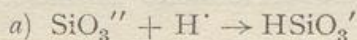


Die Kieselsäure stellt also eine sehr schwache zweiwertige Säure dar.

Die Dissoziationskonstanten der Metakieselsäure wurden von Harman<sup>1)</sup> und von Britton<sup>2)</sup> bestimmt. Die von den Autoren angegebenen Werte stimmen mit den im hiesigen Laboratorium von W. Wieland gefundenen gut überein:

$$K_1 = 4.2 \cdot 10^{-10} \quad K_2 = 10^{-12}$$

Die Zersetzung einer Alkalisilikatlösung mit einer Säure erfolgt dementsprechend deutlich in zwei Stufen:



Die Kieselsäure liegt hier zum Teil als Hydrosol, zum Teil als molekulargelöste Kieselsäure vor. War die Natriumsilikatlösung nicht mehr wie 1%ig und die Salzsäure nicht zu konzentriert (2n), so erhält man, wie Mylius und Groschuff<sup>3)</sup> zeigten, molekular gelöste Kieselsäure.

Will man daher die Kieselsäure aus einer Wasserglaslösung quantitativ abscheiden, so muß das Hydrat durch Erhitzen auf 100° C in das wasserärmere Hydrat (siehe Seite 433) verwandelt werden. Zu diesem Zwecke säuert man die Wasserglaslösung mit Salzsäure (Salpetersäure oder Schwefelsäure) an und verdampft im Wasserbade zur völligen Trockene (die Masse darf nicht mehr nach Säure riechen). Den trockenen Rückstand behandelt man mit Wasser, dem man etwas Säure zusetzt, filtriert und erhält ein fast kieselsäurefreies Filtrat.

**2. Ammonsalze.** Versetzt man eine Wasserglaslösung mit Chlorammonium oder einem anderen Ammonsalz, so wird die Kieselsäure größtenteils als Hydrat abgeschieden; die Abscheidung ist nicht ganz quantitativ, immerhin vollständiger, als die durch verdünnte Säuren in der Kälte.



Die Fällung ist am vollständigsten, wenn man sich möglichst dem isoelektrischen Punkt des Kieselsäurehydrats nähert.

<sup>1)</sup> Journ. physik. chem. 31, 616.

<sup>2)</sup> Journ. chem. soc. 36, 425 (1927).

<sup>3)</sup> Ber. 39, 116 (1906).



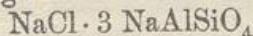
Mit Ammonkarbonat wird die Lösung leicht etwas zu alkalisch, so daß dann die Fällung nicht ganz vollständig wird.

Beim Nachweis von Fluor in Silikaten ist man gezwungen, die Kieselsäure in alkalischer Lösung zu entfernen. (Siehe Fluor.)

**3. Zinkoxydammoniak<sup>1)</sup>.** Noch vollständiger als durch Ammonkarbonat wird die Kieselsäure aus Wasserglaslösungen von Zinkoxydammoniak abgeschieden, unter Bildung des schwerlöslichen Zinkmetasilikates:



Die Abscheidung der Kieselsäure aus einer Wasserglaslösung mittels Ammonkarbonat wollen wir an einem häufig vorkommenden Fall erläutern: Viele Gesteine, besonders die Zirkonsyenite Norwegens und Grönlands, viele Granite und Trachite enthalten kleine Mengen Sodalith, ein chlorhaltiges Silikat aus der Leucitgruppe, von der Zusammensetzung:



Will man in einem solchen Gestein das Chlor nachweisen, so verfährt man wie folgt: Das feingepulverte Silikat wird mit der sechsfachen Menge Soda im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt und filtriert. Das Filtrat enthält Natriumsilikat und alles Chlor als Chlornatrium. Man versetzt die mit Salpetersäure fast neutralisierte Lösung mit Ammonkarbonat, erwärmt gelinde, läßt 12 Stunden stehen und filtriert dann das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat ab. Um nun den Rest der Kieselsäure zu entfernen, versetzt man die Lösung mit etwas Zinkoxydammoniak, kocht, bis die Lösung nicht mehr nach Ammoniak riecht, filtriert den aus Zinksilikat und Zinkoxyd bestehenden Niederschlag ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat auf Chlor.

Auch durch Quecksilberoxyd ( $\text{HgO}$ ), in Ammonchloridlösung suspendiert, fällt Kieselsäure aus alkalischer Lösung. Vgl. F. Seemann<sup>2)</sup>.

**4. Cadmiumhydroxyd.** Nach Versuchen von L. Gisiger im hiesigen Laboratorium fällt Cadmiumhydroxyd aus Wasserglaslösungen die Kieselsäure neben Fluor quantitativ. Man verfährt dabei wie folgt: Das frisch mit Ammoniak gefällte Cadmiumhydroxyd wird mit Wasser gut ausgewaschen und dann aufgeschlämmt, zur deutlich phenolphthaleinroten Silikatfluoridlösung im Überschuß zugegeben und

<sup>1)</sup> Das Zinkoxydammoniak bereitet man durch Lösen von reinem Zink in Salpetersäure, Versetzen der Lösung mit reinem Kaliumhydroxyd bis zur neutralen Reaktion und Lösen des filtrierten und gewaschenen Niederschlages (Zinkhydroxyd) in Ammoniak.

<sup>2)</sup> Z. anal. Ch. 44, 343 (1905).



zum Sieden erhitzt. Nach einigem Stehen wird kalt filtriert. Das Filtrat enthält alles Fluor und ist frei von Kieselsäure.

**5. Ammonmolybdat.** Frisch bereitete Ammonmolybdatlösung wird mit einer Wasserglaslösung versetzt und schwach angesäuert. Unter deutlicher Gelbfärbung bildet sich eine Heteropolysäure:  $\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , die mit Alkalistannitlösung zu klarem Molybdänblau reduziert werden kann.

Zur Ausführung der Probe versetzt man die verdünnte Alkalisilikatlösung mit einem deutlichen Überschuß (ca. 10 ccm) einer 10%igen Ammonmolybdatlösung und säuert dann unter tropfenweiser Zugabe der Säure (mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ ) ganz schwach an. Zu diesem Gemisch fügt man sodann eine frischbereitete, alkalische Stannitlösung, hergestellt aus wenig Stannochlorid, das man in einem Überschuß von 2n Lauge tropfen läßt. Von dieser Stannitlösung fügt man nun einige Tropfen zu der Lösung der Heteropolysäure. Es entsteht sofort tiefdunkel gefärbtes, klares Molybdänblau, das sich in ca. 1 Minute zu maximaler Intensität entwickelt. Mißfarbig gewordene Proben sind zu verwerfen. Sie bilden sich leicht, wenn das Stannit größere Mengen von Stannat enthält. Arsensäure und Phosphorsäure stören die Reaktion, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind. Nach F. Oberholzer und J. Schormüller<sup>1)</sup> kann diese Reaktion zur kolorimetrischen Bestimmung der Kieselsäure verwendet werden. — Im hiesigen Institut wurden diese Aufgaben nachgeprüft und bestätigt.

## B. Wasserunlösliche Silikate.

### a) Durch Säuren zersetzbare Silikate.

Eine ganze Menge der in der Natur vorkommenden Silikate wird durch Eindampfen mit Salzsäure zersetzt und die Kieselsäure daraus, bald als Gallerte, bald als pulverige Masse abgeschieden. Hieher gehören in erster Linie alle Zeolithe und eine Reihe von künstlichen Silikaten, wie Portland-, Roman- und Schlackenzemente etc.

Um aus diesen Silikaten die Kieselsäure abzuscheiden, versetzt man das feingepulverte Material mit verdünnter Salzsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockene, befeuchtet die Masse mit konzentrierter Salzsäure, läßt 10—15 Minuten stehen<sup>2)</sup>, fügt heißes Wasser hinzu, kocht und filtriert. Auf dem Filter hat man die Kieselsäure, im Filtrate die Metalle als Chloride.

Man unterlasse nie, die so abgeschiedene Kieselsäure auf Reinheit zu prüfen. Zu diesem Ende bringt man den gut gewaschenen

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 178, 381 (1929).

<sup>2)</sup> Das Befeuchten mit konzentrierter Salzsäure bezweckt die Überführung von durch Hydrolyse entstandenen Oxyden oder Oxychloriden (Eisen, Aluminium, Magnesium usw.) in lösliche Chloride.



Niederschlag samt Filter in einen reinen Platintiegel, stellt diesen schräg auf ein Dreieck und verascht sorgfältig. Den erhaltenen Glührückstand versetzt man mit ca. 2 *ccm* Wasser, 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und ca. 3—5 *ccm* reiner Flußsäure, verdampft so weit als möglich im Wasserbade und verjagt den Überschuß an Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen über freier Flamme. War die Kieselsäure rein, so bleibt nach dem Verjagen der Schwefelsäure nichts übrig. Meistens bleibt aber ein sehr kleiner Rückstand von Aluminium- oder Eisenoxyd, den man vernachlässigen kann. Sollte der Rückstand beträchtlich sein, so versäume man nicht, ihn auf Titansäure und Bariumsulfat zu prüfen.

### β) Durch Säuren unzersetzbare Silikate.

Hierher gehören die meisten Silikate (Feldspate, Glimmer, künstlichen Gläser, Porzellan usw.).

Um aus diesen Körpern die Kieselsäure abzuscheiden, müssen sie aufgeschlossen werden, was in verschiedener Weise geschehen kann:

1. durch Schmelzen mit Alkalikarbonat,
2. durch Schmelzen mit Bleioxyd oder Bortrioxyd,
3. durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure,
4. durch Glühen mit Ammonchlorid und Calciumkarbonat.

#### 1. Das Aufschließen mit Alkalikarbonat.

Die komplexen, polymeren Kieselsäuren der Silikate werden durch Alkalikarbonate depolymerisiert.

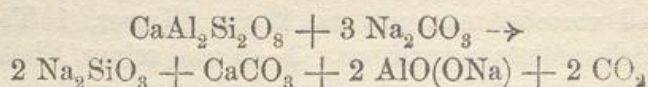
Diese Art der Aufschließung wird angewendet, wenn es sich um den Nachweis der Kieselsäure und der Basen mit Ausnahme der Alkalien handelt.

Man mischt die feingepulverte Substanz mit der 4—6fachen Menge kalzinierten Natriumkarbonats oder einem Gemisch von gleichen Teilen Natrium- und Kaliumkarbonat (letztere Mischung schmilzt leichter als Soda allein) im Platintiegel, rührt mit einem Glasstab um und erhitzt sehr sorgfältig über freier Flamme, indem man die Temperatur nur allmählich steigert, damit ein Spritzen durch zu rasche Kohlendioxydentwicklung vermieden wird. Sobald die Kohlendioxydentwicklung aufhört und die Masse ruhig schmilzt, erhitzt man noch ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde vor dem Gebläse oder über einem Teclubrenner und kühlt dann den noch glühenden Tiegel rasch durch Eintauchen in kaltes destilliertes Wasser ab, wobei sich der Schmelzkuchen meistens leicht von der Tiegelwandung löst und ohne weiteres herausgenommen werden kann; er wird, wie sub  $\alpha$ , S. 438, angegeben, weiter behandelt.

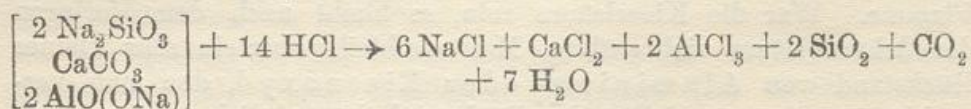
Durch das Schmelzen mit Soda hat man die Kieselsäure des



unlöslichen Silikats (z. B. des Anorthits) in durch Säuren leicht zersetzbares Alkalisilikat verwandelt:



Durch Eindampfen mit Salzsäure erhält man:



Dabei wird das Aluminiumchlorid (Ferrichlorid usw.) durch Hydrolyse zum Teil in wasserunlösliches Oxyd beziehungsweise basisches Salz verwandelt. Daher muß man, um die Kieselsäure von den Salzen trennen zu können, zunächst die unlöslich gewordenen Oxyde in Chloride zurückverwandeln. Dies geschieht durch Befechten der trockenen Eindampfmasse mit konzentrierter Salzsäure. Nachdem diese 10—15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur eingewirkt hat, setzt man heißes Wasser hinzu und filtriert die Kieselsäure durch ein aschenfreies Filter.

Zur Identifizierung der Kieselsäure äschert man den gut gewaschenen Niederschlag samt Filter in einem gewogenen Platintiegel ein und wägt. Dann verflüchtigt man nach Seite 438 die Kieselsäure durch Abdampfen mit Flußsäure und wägt einen etwa bleibenden Rückstand. Eine Differenz in der Wägung vor und nach der Behandlung mit Flußsäure zeigt nicht nur die Anwesenheit, sondern zugleich die Menge der Kieselsäure an. Diese Methode ist freilich eine quantitative; sie ist aber namentlich zu empfehlen, wenn es sich um den Nachweis von sehr kleinen Mengen Kieselsäure handelt.

Um auf qualitativem Wege die Kieselsäure nachzuweisen, führt man die Tetrafluoridprobe nach Daniel<sup>1)</sup> aus.

Der gut gewaschene Niederschlag wird wie oben im Platintiegel verbrannt, in einer Reibschale mit der dreifachen Menge Kaliumnatriumkarbonat innig gemischt und hierauf im Platintiegel geschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze unter gelindem Erwärmen mit wenig Wasser aufgeweicht, zur vollständigen Zersetzung des gebildeten Silikats sowie des überschüssigen Karbonats mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das Gemisch auf der Asbestplatte fast vollständig abgeraucht, so daß die Kieselsäure dick gallertartig zurückbleibt. Nach dem Erkalten fügt man, dem Volum nach, die dreifache Menge Flußspat (bezogen auf den ursprünglichen Niederschlag) und ein wenig Magnesit sowie so viel konzentrierte Schwefelsäure, daß ein dünner Brei entsteht, hinzu, mischt mit Hilfe eines

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorgan. Ch. 38, 299 (1904).



Platindrahtes, bringt an die Innenseite des Deckels, der zum Teil mit Asphaltlack bestrichen ist, einen Tropfen Wasser, erwärmt gelinde und lüftet von Zeit zu Zeit den Deckel, um zu konstatieren, ob eine Trübung des Wassers stattgefunden hat. Häufig kommt es vor, daß die Trübung wieder verschwindet, wenn die Flußsäure in großem Überschuß vorhanden ist, und deshalb das häufige Beobachten des Wassertropfens, um eine etwa entstehende Trübung nicht zu verpassen.

Die Tetrafluoridprobe auf Kieselsäure ist recht empfindlich, wenn man die Reaktion in sehr kleinem Platintiegel ausführt. Ist man nicht im Besitze eines solchen (Inhalt 0.5–1 ccm), so verfährt man, wenn es sich um sehr kleine Mengen Kieselsäure handelt (0.01 g und weniger), besser, wie oben angegeben, quantitativ.

## 2. Das Aufschließen mit Bleioxyd und Bortrioxyd

findet in der qualitativen Analyse nur eine beschränkte Anwendung, so daß wir die Beschreibung hier unterlassen können. Wir besprechen diese Methode der Aufschließung in der quantitativen Analyse.

## 3. Das Aufschließen mit Flußsäure

wendet man hauptsächlich dann an, wenn das Silikat auf Alkalien, Titansäure, Barium untersucht werden soll und verfährt dabei wie folgt: Man versetzt das feingepulverte Silikat in einer Platinschale mit ca. 2 ccm reiner Schwefelsäure (1 vol. konzentrierte Schwefelsäure + 2 vol. Wasser) und ca. 5 ccm frisch destillierter Flußsäure, und verdampft im Wasserbade, indem man die Masse von Zeit zu Zeit mit einem dicken Platindraht umrührt, bis der Geruch von Flußsäure nicht mehr wahrgenommen werden kann. Hierauf fügt man noch 5 ccm Flußsäure hinzu und verdampft wieder; schließlich erhitzt man die Schale sorgfältig über freier Flamme unter gut ziehender Kapelle, bis der größte Teil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt ist<sup>1)</sup>. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser, wobei meistens, nach einiger Digestion im Wasserbade, alles in Lösung geht. Ein eventuell bleibender Rückstand ist auf Bariumsulfat und Titansäure zu prüfen. Die Lösung dient zur Prüfung auf Alkalien, kann aber auch zur Prüfung auf die übrigen Metalle verwendet werden.

## 4. Aufschluß mit Ammonchlorid und Calciumkarbonat<sup>2)</sup>.

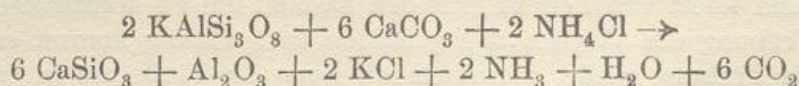
Beim Erhitzen eines feinst gepulverten Silikats mit einem Überschuß von einem Teil Ammonchlorid und acht Teilen Calcium-

<sup>1)</sup> Hiebei darf die Masse ja nicht glühen, weil sonst ein Teil der entstandenen Sulfate leicht in Oxyde übergeführt würde, die in Wasser unlöslich sind.

<sup>2)</sup> Nach Lawrence Smith. Vgl. Bd. II.



karbonat auf Rotglut findet eine Depolymerisation und Zersetzung statt, ohne daß die Masse zum Schmelzen kommt:



Beim Ausziehen der Masse mit Wasser gehen die Alkalien als Chloride in Lösung.

Durch Eindampfen mit Salzsäure erhält man die Kieselsäure als Gallerte, während die Metalle als Chloride in Lösung gehen.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Erhitzt man etwas Kieselsäure oder Silikat in Form von grobem Pulver in der Phosphorsalzperle, so lösen sich die Metalloxyde auf, während die Kieselsäure meist als weiße, gallertartige Masse (Kiesel-skelett) in der Perle suspendiert bleibt. Man darf sich indessen nie auf diese Reaktion allein verlassen, weil sich viele Silikate namentlich der Zeolitgruppe in der Perle klar auflösen, ohne ein Skelett zu bilden.

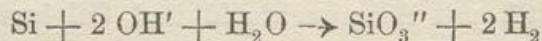
#### Silicium Si. At.-Gew. = 28.06.

Ordnungszahl 14; Dichten graphitart. Form 2.34, amorphe Form 2.35; Atomvolumen 12.0; Schmelzpunkt 1414°; Siedepunkt 1200—1300° in Argon; Wertigkeit 4.

Das Silicium kann in zwei Modifikationen erhalten werden, einer amorphen und einer kristallinen. Das amorphe Silicium stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, das, an der Luft erhitzt, oxydiert werden kann; das kristallinische Silicium aber bleibt beim Glühen an reiner Luft oder auch in Sauerstoff unverändert; beim Glühen in kohlendioxydhaltiger Luft wird es unter Abscheidung von Kohlenstoff zu Siliciumdioxyd oxydiert:



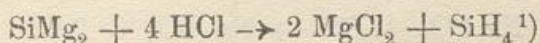
Das kristallisierte Silicium wird von keiner Säure, auch nicht von Flußsäure angegriffen, löst sich aber leicht beim Kochen mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge unter Entwicklung von Wasserstoff:



Das Silicium verbindet sich mit vielen Metallen unter Bildung von Siliciden.

Die Silicide der leichteren Metalle, des Magnesiums, Calciums usw. werden durch verdünnte Salzsäure unter Bildung von selbst-entzündlichem Siliciumwasserstoff zersetzt:





Um in solchen Verbindungen das Silicium nachzuweisen, oxydiert man sie mit Salpetersäure, wobei das Silicium meistens zu Kieselsäure oxydiert wird.

Handelt es sich um den Nachweis des Siliciums in Eisensorten (Stahl, Roheisen usw.), so wendet man eine größere Menge des Materials an, weil die Menge des vorhandenen Eisensilicids in diesen Legierungen oft sehr gering ist. Man wägt auf einer gewöhnlichen Handwage 5—10 g des Materials ab, am besten in Form von Drehspänen, und behandelt diese in einem geräumigen Becherglase mit 60 ccm Salpetersäure von der Dichte 1.2. Es tritt sofort eine heftige Reaktion ein unter Entwicklung von braunen, salpetrigen Dämpfen. Sobald die Reaktion nachläßt, erhitzt man so lange zum Sieden, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, spült die Masse in eine Porzellanschale von 200 ccm Inhalt, verdampft im Wasserbade so weit als möglich und dann über freier Flamme unter beständigem Umrühren mit einem abgerundeten Glasstab bis zur völligen Trockene. Hierauf glüht man, bis die Nitrate völlig in Oxyde verwandelt sind, was daran erkannt wird, daß keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten behandelt man die Oxyde mit ca. 50 ccm rauchender Salzsäure, erhitzt unter beständigem Umrühren bis fast zum Sieden, verdampft zur Trockene, befeuchtet mit konzentrierter Salzsäure, nimmt mit Wasser auf, filtriert und prüft den Rückstand (im Platin- oder Bleitiegelchen) auf Kieselsäure durch Versetzen mit einigen Tropfen reiner Flußsäure und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, Verdampfen und Glühen, wobei die Kieselsäure völlig verflüchtigt wird.

Bei Roheisen erhält man die Kieselsäure meistens stark mit Graphit verunreinigt, den man durch längeres Glühen im Platintiegel verbrennt und dann erst die Prüfung auf Kieselsäure vornimmt.

Andere Silicide, wie das Carborundum ( $\text{SiC}$ ), lassen sich nicht durch Salpetersäure zersetzen; durch Schmelzen mit Ätzalkalien im Silbertiegel gelingt der Aufschluß leicht:



und beim Ansäuern der Schmelze scheidet sich gallertige Kieselsäure aus.

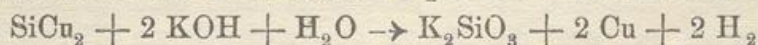
Auch durch Schmelzen des durch Schlämmen erhaltenen feinsten Pulvers und einer Mischung von Natrium-Kaliumkarbonat läßt sich das Siliciumkarbid aufschließen:

<sup>1)</sup> Der Siliciumwasserstoff ist in reinem Zustand nicht selbst entzündlich, nur wenn er mit Wasserstoff verunreinigt ist, was fast immer der Fall ist.





Den Aufschluß von Siliciden mittels Alkalihydroxyden wendet man an, um Metallsilicide in Lösung zu bringen, die wie z. B. Siliciumkupferlegierungen kaum von Königswasser angegriffen werden. Schmilzt man sie aber mit Ätzkali im Silbertiegel, so bildet sich leicht Kaliumsilikat, metallisches Kupfer und Wasserstoff:

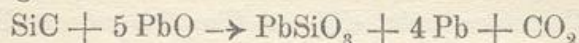


Durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser trennt man das Kaliumsilikat vom Kupfer.

Noch besser lassen sich Carborundum und andere Silicide wie Ferrosilicoaluminium usw. nach der folgenden Methode des Verfassers aufschließen, nach der es gelingt, das Silicium, den Kohlenstoff und die Metalle sowohl qualitativ wie quantitativ zu bestimmen.

#### Analyse von Siliciden.

Man beschickt ein Schiffchen von dünnem Nickelblech mit einer Mischung von 0.5 g des feingepulverten Silicids und 15 g Bleiglätte (PbO), schiebt das Schiffchen mit der Mischung in eine 20 cm lange Röhre von schwerschmelzbarem Glase und verdrängt die Luft durch Einleiten von Stickstoff, der zuerst eine Waschflasche mit Kalilauge passiert hat, bis vorgelegtes Barytwasser keine Trübung mehr gibt. Nun erhitzt man, ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen, das Schiffchen, bis der ganze Inhalt geschmolzen ist, wobei das Silicid vollständig aufgeschlossen wird:



Eine Trübung des Barytwassers zeigt die Anwesenheit des Kohlenstoffes an. Nun wird das Schiffchen samt Inhalt mit Salpetersäure behandelt, wobei metallisches Blei und Nickel gelöst und das Bleisilikat unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt wird. Man verdampft im Wasserbade zur Trockene, befeuchtet den Eindampfrückstand mit konzentrierter Salpetersäure, fügt heißes Wasser hinzu und filtriert die Kieselsäure ab. Im Filtrat sucht man die Metalle, nach Ausfällung des Bleis mittels  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse. Handelt es sich nur um den Nachweis des Kohlenstoffes, so erhitzt man das Gemisch in einem Porzellanschiffchen im Sauerstoffstrome, wobei das entstandene Blei wieder in Bleioxyd verwandelt wird, so daß man nur 10 g PbO zu verwenden braucht. Nach dieser Methode hat R. Schwarz im hiesigen Laboratorium in kohlenstoffhaltigem Ferrosilicoaluminium, einer Verbindung, die weder durch Königswasser noch durch Erhitzen im Sauerstoffstrome verändert wird, den Kohlenstoff durch Auffangen und Wägen des gebildeten  $\text{CO}_2$  quantitativ bestimmt.

<sup>1)</sup> Vgl. O. Mühlhäuser, Z. f. analyt. Ch. 32, 564 (1893).