



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Gruppe II

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

Die Löslichkeitsverhältnisse der Azide sind denjenigen der Chloride sehr ähnlich.

Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure.

1. Silbernitrat fällt weißes, dem AgCl sehr ähnliches 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 $\text{Tl}(\text{N}_3)$.

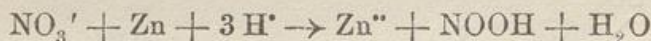
Gruppe II.

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

Salpetrige Säure NOOH und HNO_2 .

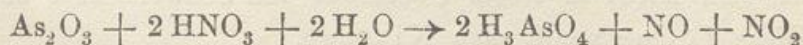
Vorkommen. Die freie salpetrige Säure bildet sich in Spuren bei Gewitterentladungen aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft. Ihre Salze, die Nitrite, entstehen in der Natur aus dem Ammoniak verwesender organischer Stoffe unter der Mitwirkung von Mikroorganismen.

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



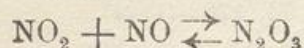
Diese Reduktion geht indessen leicht weiter zu NO, N_2O , N_2 und schließlich bis zu NH_2OH und NH_3 . In alkalischer Lösung werden Nitrite von Zink und Aluminium beim Erhitzen glatt zu NH_3 reduziert.

Beim Erwärmen von konz. Salpetersäure (Dichte 1.3) mit Arsen-
trioxyd findet eine lebhafte Entwicklung von NO und NO_2 statt.



Unterhalb von 600° vereinigt sich das farblose Stickoxyd NO mit dem Sauerstoff der Luft zu tiefbraun gefärbtem NO_2 , das sich bei weiterem Abkühlen bis auf Zimmertemperatur zu heller gefärbtem N_2O_4 polymerisiert.

Andererseits reagiert das NO_2 mit unverändertem NO unter Bildung von Sesquioxid N_2O_3 , dem Anhydrid der salpetrigen Säure:

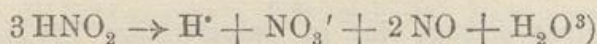


Das N_2O_3 ist als Säureanhydrid gekennzeichnet dadurch, daß es sich rascher in Lauge auflöst als seine Komponenten NO und NO_2 ¹⁾.

H. Wieland²⁾ 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 $K = 5 \cdot 10^{-4}$.

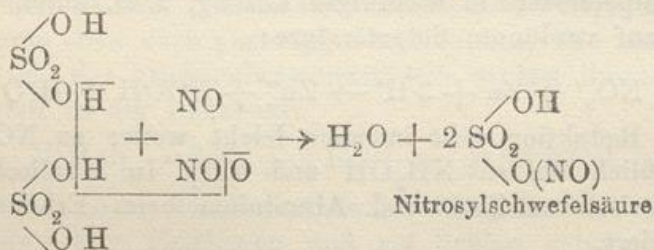
Unterhalb -20° ist das Anhydrid der salpetrigen Säure als einheitliche Verbindung beständig. Es bildet eine blaue Flüssigkeit, die sich in Eiswasser mit blaugrüner Farbe löst. Die so gebildete freie salpetrige Säure zersetzt sich bei steigender Temperatur nach:



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.

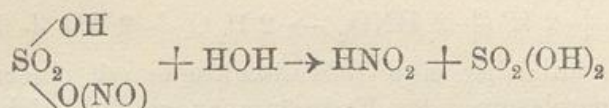
Diese Lösung nennt man Nitrose.

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:

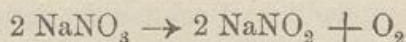
¹⁾ Vgl. M. Le Blanc, Z. elektroch. 12, 541 (1906); F. Förster und M. Koch, Z. angew. Ch. 21, 2161, 2209 (1908); F. Förster und J. Blick, ibid. 23, 2017 (1910); O. Baudisch und G. Klinger, B. 45, 3231 (1912).

²⁾ H. Wieland, B. 54, 1782 (1921).

³⁾ 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.

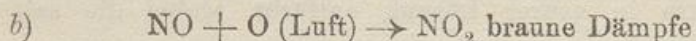
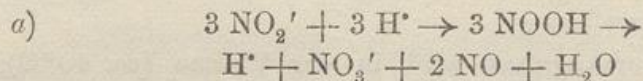
Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Nitrite sind leicht in Wasser löslich. Schwer lösliche Nitrite entstehen mit großen organischen Stickstoffbasen, z. B. mit Nitron und mit α -Dinaphto-dimethylamin (s. Salpetersäure). Bekannt sind ferner schwer lösliche komplexe Nitrite, in denen das Nitrition sich 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:



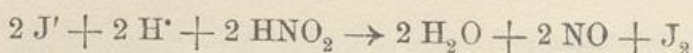
2. **Konzentrierte Schwefelsäure** reagiert genau wie die verdünnte Schwefelsäure, nur viel stürmischer.

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.

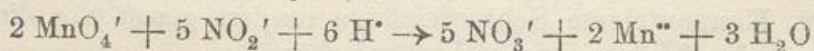
Diese äußerst empfindliche Reaktion ist indessen nicht charakteristisch. Viele andere Oxydationsmittel wirken ebenso. So stören Ferrisalze den Nachweis, da sie ebenfalls die Jodausscheidung bewirken. Versetzt man aber die Lösung mit einem Überschuß von Natriumphosphat, so wird die oxydierende Wirkung 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 können¹⁾.

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.

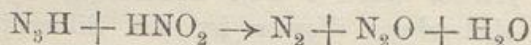
Zur Ausführung der Reaktion bereitet man sich eine konzentrierte Ferrosulfatlösung, säuert schwach an und überschichtet sorgfältig mit der zu prüfenden Nitritlösung, wobei an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten die dunkelbraune Färbung zum Vorschein kommt (Unterschied von Salpetersäure).

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:

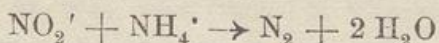


9. Natriumazid zersetzt bei Gegenwart von Essigsäure die salpetrige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxydul:

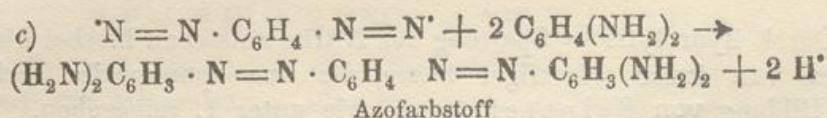


Die Probe wird so ausgeführt, daß man eine neutrale oder schwach alkalische Nitritlösung mit einem Überschuß an Natriumazid versetzt und mit Essigsäure schwach ansäuert, wobei die salpetrige Säure quantitativ zerstört wird.

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



¹⁾ 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) α -Naphthylamin-Sulfanilsäure gibt mit der salpetrigen Säure einen roten Azofarbstoff.¹⁾

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 α -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 Eckardt²⁾ 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) β -Naphthol-Natriumnaphthionat.³⁾ Naphthylaminsulfosäure mit salpetriger Säure diazotiert und dann alkalisch mit β -Naphthol gekuppelt, gibt einen roten Azofarbstoff.

Man verfährt dabei wie folgt:

- 1) 2 gr 1.4-naphthylaminsulfosaures Natrium und 1 gr β -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

¹⁾ 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.

²⁾ Z. f. anal. Chem. 46, 684 (1907).

³⁾ 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,¹⁾ 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 Fäulnis²⁾ 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.

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 1894, 345.

²⁾ 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 H₂S, während sie bei 90° C noch zirka 0·01 molar ist.

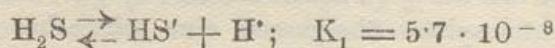
Bei längerem Stehen wird der Schwefelwasserstoff durch den Luftsauerstoff oxydiert, wobei Schwefel abgeschieden wird, der die Lösung trübt:



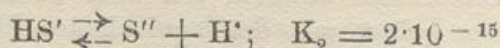
Schwefelwasserstoff brennt an der Luft mit bläulicher Flamme, wobei Wasser und Schwefeldioxyd entsteht:



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



und nur sehr wenig nach:

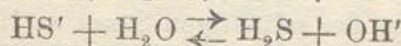


Die Schwefelwasserstoffsäure ist also etwas schwächer als die Kohlensäure.

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



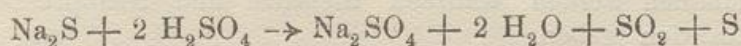
In Schwefelammonium können wir entsprechend diesen Gleichgewichten als charakteristisches Ion HS' annehmen, in Alkalisulfidlösungen HS' + OH'. Erst in ganz stark alkalischer Lösung wird merklich das Ion S'' gebildet.

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.

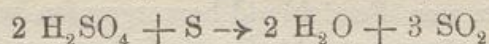
Reaktionen auf nassem Wege.

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

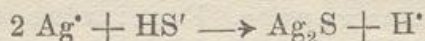
2. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt alle Sulfide in der Wärme unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel:



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 (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 hiebei sind die Ionen HS^- , während freier Schwefelwasserstoff die Färbung nicht gibt. Diese Reaktion ist weniger empfindlich als die Bildung von Bleisulfid.

7. Methylenblau. Diese von Emil Fischer¹⁾ empfohlene Reaktion ist die empfindlichste aller Schwefelwasserstoffreaktionen. Sie eignet sich vorzüglich, um Spuren von Schwefelwasserstoff in Mineralwässern nachzuweisen, wenn alle anderen Reaktionen versagen.

¹⁾ B. 16, 2234 (1886).

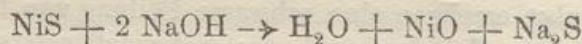
Die auf Schwefelwasserstoff zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums an konzentrierter Salzsäure, fügt eine schwache Messerspitze voll Dimethylparaphenyldiaminsulfat ($\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$, SO_4H_2) hinzu, rührt um bis zur Lösung und setzt dann 1 bis 2 Tropfen einer verdünnten Ferrichloridlösung zu.¹⁾

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.

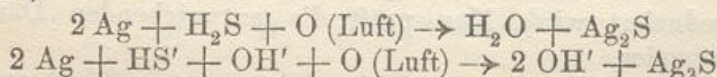
8. Oxydationsmittel wie Halogene, Salpetersäure, Chromate, Permanganate, Ferrisalze u. a. m. zersetzen den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.

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.

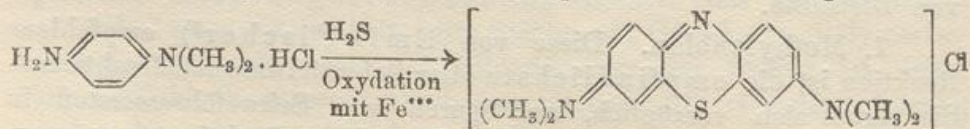
9. Metallisches Silber wird sowohl durch freien Schwefelwasserstoff als auch durch lösliche Sulfide geschwärzt (Heparreaktion):



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

¹⁾ 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 Asbestscheibe¹⁾ 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°

¹⁾ Um die schwefelhaltigen Flammengase fernzuhalten.

Ordnungszahl 16; Umwandlungspunkt $S_{\text{rhomb.}}/S_{\text{monokl.}}$ 95° ;

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° 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.

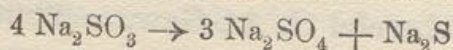
Häufig wird im Gang der Analyse durch Oxydation von Schwefelwasserstoff der Schwefel in fein verteiltem Zustand als weiße Schwefelmilch erhalten: durch Zersetzung des Thiosulfat erhält man Schwefelmilch von gelber Farbe. Aus solchen hoch dispersen Lösungen kann der Schwefel nicht mit Schwefelkohlenstoff 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 SO_2 , das vierwertig positiven Schwefel enthält. In Gegenwart von Katalysatoren (Fe_2O_3 , Pt etc.) geht die Oxydation leicht weiter bis zur sechswertig positiven Stufe, die im 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:

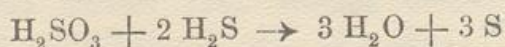


sind andererseits die Sauerstoffsäuren des Schwefels neben Schwefelwasserstoff nicht beständig. Schwefelwasserstoff wird von konzentrierter Schwefelsäure zu Schwefel und Dioxyd oxydiert:

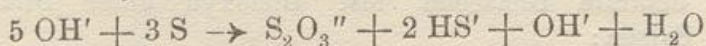


¹⁾ Schwefelwasserstoffgas darf also nicht mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden.

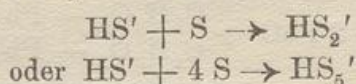
Sowie das Schwefeldioxyd feucht wird, reagiert es weiter mit Schwefelwasserstoff nach:



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:

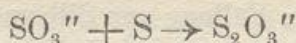


Es entstehen je nach den Bedingungen gelb gefärbte Polysulfide von verschiedenem Schwefelgehalt. Die höheren Sulfide zersetzen sich beim Stehen wieder, unter Abscheidung von Schwefel. Analog zu den Verhältnissen bei den Sulfiden (siehe S. 340) wollen wir die charakteristischen Ionen für Ammondisulfid HS_2' und für Natriumdisulfid $\text{HS}_2' + \text{OH}'$ annehmen. Das Ion S_2'' ist nur in stark alkalischer Lösung anzunehmen.

Die diesen Salzen zugrunde liegenden Säuren sind:

Hydrodisulfid H_2S_2 bewegliche blaßgelbe Flüssigkeit, siedet bei 75° , spezifisches Gewicht 1.37. Wird hergestellt aus Polysulfid mit großem HCl-Überschuß. Daneben entsteht das Hydrotrisulfid, H_2S_3 , Schmelzpunkt -53° . 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 CH_3COOH .

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.

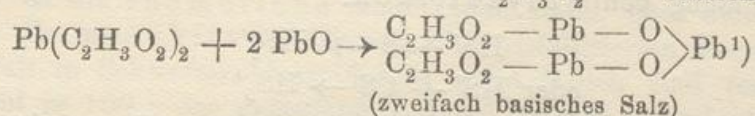
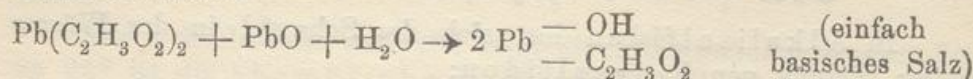
Die wasserfreie Essigsäure (auch Eisessig genannt) erstarrt unterhalb $+16.5^\circ \text{C}$ zu farblosen glänzenden Blättchen. Sie riecht stechend, ähnlich dem Schwefeldioxyd, und ist mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Siedepunkt $= 118^\circ \text{C}$.

Die Essigsäure ist eine schwache einbasische Säure; ihre Dissoziationskonstante beträgt bei 18°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) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

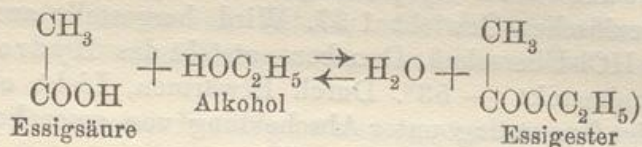
Das neutrale Bleiacetat löst Bleioxyd unter Bildung von basischen Salzen:



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 $\left[\text{Fe}_3 \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right]^+$.²⁾ Durch Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich alles Eisen als basisches Acetat ab (vgl. S. 142).

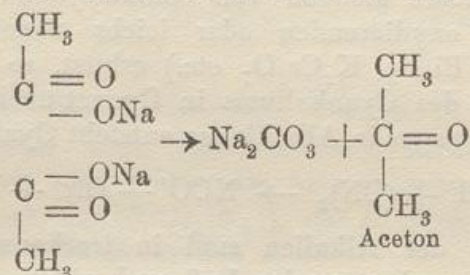
¹⁾ Die löslichen basischen Bleiacetate, ebenso das neutrale Bleiacetat, werden aus ihren wässrigen Lösungen durch Kohlensäure als Karbonat gefällt und daher kommt es, daß man, beim Lösen dieser Salze in destilliertem Wasser, fast immer trübe Lösungen erhält, weil das destillierte Wasser sehr häufig kohlensäurehaltig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

²⁾ 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.

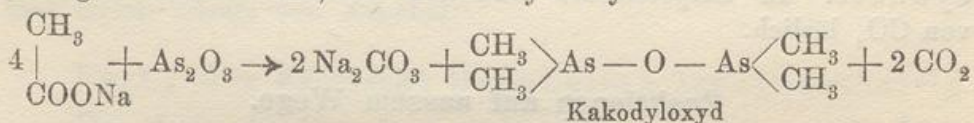
Alkaliacetate zerfallen in Karbonat und Aceton:



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.

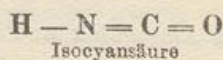
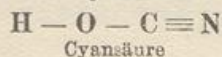
Cyansäure HOCN, HNCO.¹⁾

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



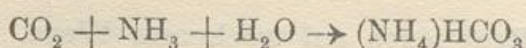
und diese vereinigen sich unter Bildung von Monoammoniumkarbonat:

¹⁾ Für die Cyansäure kommen folgende zwei Formeln in Betracht:



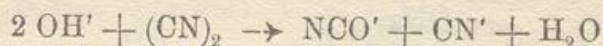
Jede der beiden Formeln vermag einen Teil der Umsetzungen der Cyansäure zu erklären. Wahrscheinlich besteht die flüssige Cyansäure aus einem Gemisch der beiden Isomeren.

²⁾ 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 (PbO , Bi_2O_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:

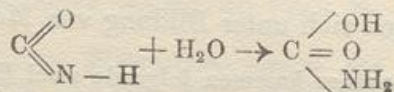


Löslichkeitsverhältnisse der Cyanate. Die Cyanate der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser. Unlöslich in Wasser sind Silber-, Merkuro-, Blei- und Kupfercyanate. In Salpetersäure sind alle Cyanate unter Entwicklung von CO_2 löslich.

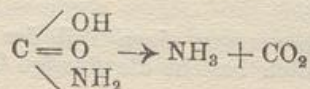
Reaktionen auf nassem Wege.

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.



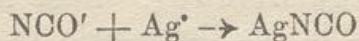
die sofort in Ammoniak und Kohlendioxyd zerfällt:



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 $[\text{Co}(\text{NCO})_4]\text{K}_2$ ¹⁾, 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. Schneider²⁾ 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.³⁾

¹⁾ Journal für praktische Chemie [2], 3, 206.

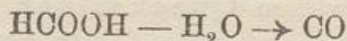
²⁾ B. B. 1895, S. 1540.

³⁾ 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).

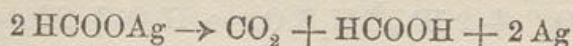
Reaktionen.

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:

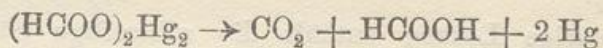


3. Silbernitrat erzeugt in konzentrierter Lösung eine weiße kristallinische Fällung von Silberformiat, das beim Erwärmen metallisches Silber abscheidet:

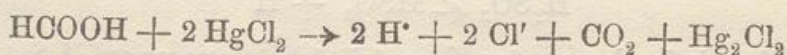


Bei Gegenwart von Ammoniak findet keine Silberabscheidung statt.

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.

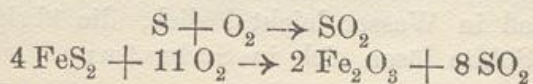
Gruppe III.

Silbernitrat erzeugt weiße, in Salpetersäure lösliche Fällungen.

Bariumchlorid ebenso.

Schweflige Säure H_2SO_3 .

Vorkommen und Bildung. Schwefeldioxyd (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