



**Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

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

Gruppe III

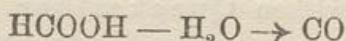
---

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

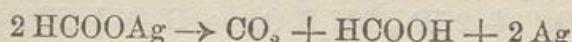
### Reaktionen.

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:

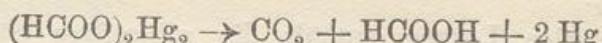


3. Silbernitrat erzeugt in konzentrierter Lösung eine weiße kristallinische Fällung von Silberformiat, das beim Erwärmen metallisches Silber abscheidet:

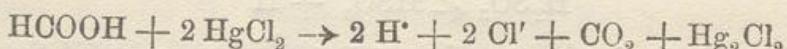


Bei Gegenwart von Ammoniak findet keine Silberabscheidung statt.

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



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



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.

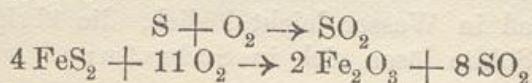
### Gruppe III.

Silbernitrat erzeugt weiße, in Salpetersäure lösliche Fällungen.

Bariumchlorid ebenso.

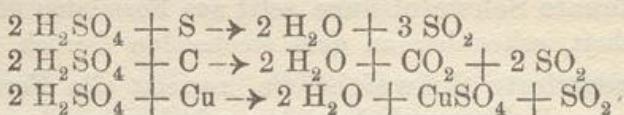
### Schweflige Säure $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

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:



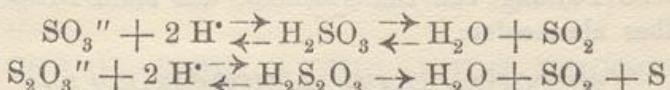
oder bei der Reduktion der Schwefelsäure durch Erhitzen mit

Schwefel, Sulfiden, Kohle, organischen Substanzen und Metallen:



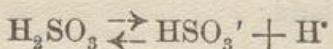
Wie das Kupfer wirken Quecksilber, Silber, Zinn etc.

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

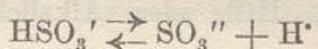


Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas von stechendem Geruche, leicht löslich in Wasser und Alkohol: 1 Vol. Wasser von  $15^{\circ}\text{C}$  löst 43.56 Vol.  $\text{SO}_2$  und 1 Vol. Alkohol von  $15^{\circ}\text{C}$  löst 116 Vol.  $\text{SO}_2$ .

Die wässrige Lösung enthält die schweflige Säure  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , eine mittelstarke zweibasische Säure, die deutlich in zwei Stufen dissoziiert nach:



mit der Dissoziationskonstanten  $K_1 = 1 \cdot 7 \cdot 10^{-2}$  (bezogen auf  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) 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.

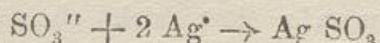
<sup>1)</sup> Vgl. E. Berl., Chem. Ztg. 45, 693 (1921).

Reaktionen auf nassem Wege.

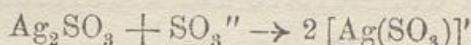
1. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt in der Kälte aus allen Sulfiten Schwefeldioxyd, erkennbar am Geruch.

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

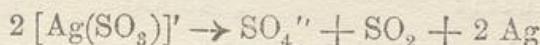
3. Silbernitrat erzeugt in neutralen Sulfitlösungen sowie in wässerigen Lösungen von Schwefeldioxyd eine weiße kristallinische Fällung von Silbersulfit:



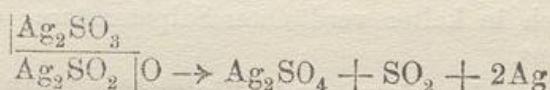
löslich im Überschuß des Alkalisulfits unter Bildung von komplexem Silberalkalisulfit:



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

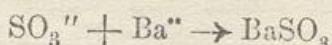


Kocht man den in Wasser suspendierten Niederschlag von Silbersulfit, so wird die Hälfte des Silbers als Metall ausgeschieden, während der Rest als Sulfat in Lösung geht:

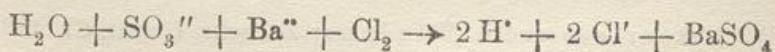


Auch in Ammoniak und Salpetersäure löst sich das Silbersulfit.

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



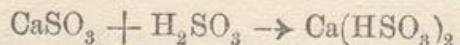
leicht löslich in verdünnter, kalter Salpetersäure. Beim Kochen bildet sich allmählich Bariumsulfat, das sich abscheidet. Da die Sulfiten in wässriger Lösung allmählich in Sulfate übergehen, so finden wir oft die Handelssalze sulfathaltig. In diesem Falle enthält der durch Bariumchlorid erzeugte Niederschlag 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 Monocalciumsulfit



Beim Kochen dieser Lösung entweicht Schwefeldioxyd und Calciumsulfit 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. Calciumsulfit	löst sich in	800 T. Wasser bei 18° C
1 " Strontiumsulfit	" "	30000 "
1 " Bariumsulfit	" "	46000 "

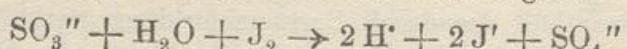
Von der Schwerlöslichkeit des Strontiumsulfits machen wir Gebrauch zur Nachweisung der schwefligen Säure bei Anwesenheit der Thioschwefelsäure (siehe diese).

6. Bleisalze fallen weißes Bleisulfit, 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 Sulfatlösung 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 Ferrocyanikalium. Es entsteht hiebei 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 Chromisalz reduziert:



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

$2 \text{HgCl}_2 + \text{SO}_3'' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4'' + 2 \text{H}'' + 2 \text{Cl}' + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$   
und durch mehr schweflige Säure wird das Merkurosalz 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.

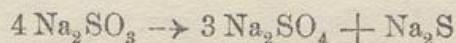
12. Merkuronitrat wird sowohl durch die freie schweflige Säure, wie durch Alkalisulfitlösungen sofort schwarz gefällt.

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.

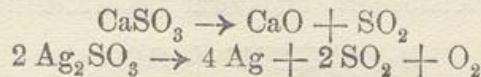
#### Reaktionen auf trockenem Wege.

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

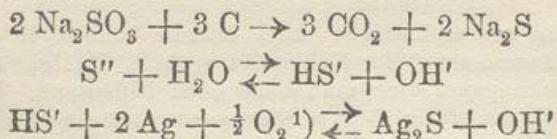


Beim Erhitzen eines Alkalisulfits im Glührohr spielt sich diese Reaktion leicht ab, dabei entsteht kein Sublimat von Schwefel (Unterschied von Thiosulfaten). Behandelt man die Schmelze nach dem Erkalten mit Salzsäure, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff.

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

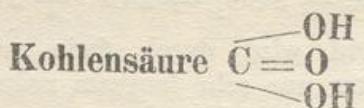


Erhitzt man irgendein Sulfit mit Soda auf der Kohle, so entsteht Natriumsulfid. Bringt man die Schmelze auf blankes Silberblech (Silbermünze) und befeuchtet mit Wasser, so schwärzt sich das Silber unter Bildung von Schwefelsilber (Heparreaktion):



<sup>1)</sup> Luftsauerstoff.

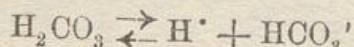
Die Heparreaktion tritt bei allen Schwefelverbindungen ein, sie zeigt daher nur Schwefel an.



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 Hundsgrube 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, Angiten 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  $0^\circ$  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:



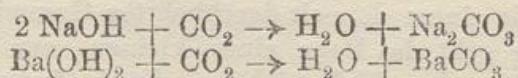
ist daneben sehr gering. Die Dissoziationskonstante  $K_2$  beträgt nur

<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  $H_2CO_3$  ein, so zerfällt die überschüssige Kohlensäure in Wasser und Kohlendioxyd, welch 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.

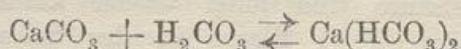
3. Durch Glühen von Salzen der organischen Säuren.

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).

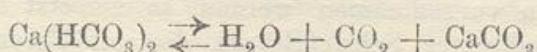
Löslichkeitsverhältnisse der Karbonate. Von den normalen Karbonaten sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, und zwar reagiert die wässrige Lösung alkalisch infolge hydrolytischer Spaltung.



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 trieb 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 Gasentbindungsrohre, die lose mit Watte<sup>1)</sup> gefüllt ist. Diese Röhre steht mit einem zweiten, ebenfalls mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschenen, 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-schlanches mit der mit Watte gefüllten Gasentbindungsrohre des Zersetzungsgefäßes kommuniziert. Durch die andere Bohrung geht der Stiel eines mit Filter versehenen Trichters. Nun leitet man einen kohlensäurefreien 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 kohlensäurefreie 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.

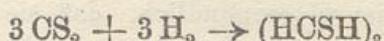
Die Karbonate der Alkalien schmelzen ohne nennenswerte Zersetzung. Das Bariumkarbonat wird bei Lötrohrtemperatur auf der Kohle nicht zersetzt und schmilzt auch nicht. Erst bei Weißglut zerfällt es in Bariumoxyd und Kohlendioxyd. Alle übrigen Karbonate zerfallen leicht bei Lötrohrtemperatur in Oxyd und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

#### Schwefelkohlenstoff $\text{CS}_2$ .

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  $\text{CS}_2$  neben  $\text{COS}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  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  $\text{CS}_2$  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  $\text{CS}_2$  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  $\text{CS}_2$ ; 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  $\text{CS}_2$  auftritt, röhrt vielleicht von Spuren von noch nicht polymerisiertem Thioformaldehyd.

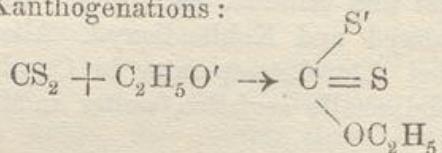
Schwefelkohlenstoff ist sehr leicht flüchtig. Der giftige Dampf verbrennt leicht unter Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$ :



### Reaktionen.

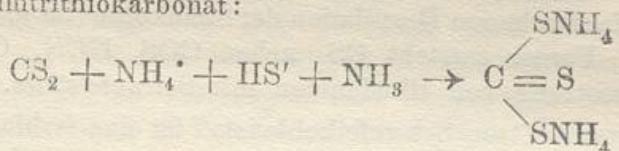
Durch Anlagerung von geeigneten Basen lassen sich aus Schwefelkohlenstoff Anionen herstellen, die mit vielen Kationen der Schwermetalle schwer lösliche oder intensiv gefärbte Salze bilden und daher als Reagens für diese Ionen dienen können.

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



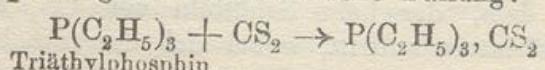
das mit vielen Schwermetallkationen in essigsaurer und auch in ammoniakalischer Lösung Fällungen gibt. (Vgl. S. 218.)

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.

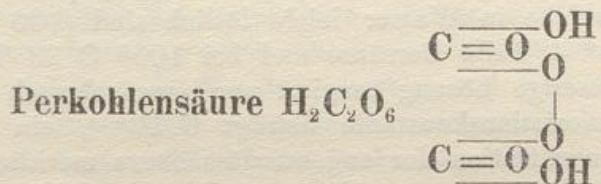
Schwefelkohlenstoff dient in der analytischen Chemie hauptsächlich zum Lösen von Brom, Jod, Schwefel und Fetten.

Ahnliche 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.

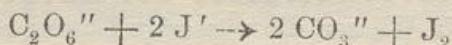


Die freie Perkohlensäure ist nicht bekannt, dagegen ist das Kaliumperkarbonat ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ), das zuerst von E. Constan und v. Hansen<sup>1)</sup> dargestellt wurde, in trockenem Zustand recht beständig. In feuchtem Zustand zerfällt es bald in Wasserstoffperoxyd und Kalumbikarbonat:

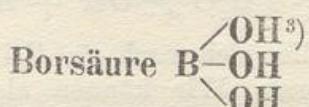


Bringt man das Salz, das sich durch seine schwach bläuliche Farbe auszeichnet, in viel kalte verdünnte Schwefelsäure, so löst es sich unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung und Bildung von Kaliumsulfat und Wasserstoffperoxyd auf. Die Lösung gibt dann alle Reaktionen des  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Zur Unterscheidung der Perkohlensäure von Wasserstoffperoxyd verfährt man nach Riesenfeld und Reinhold<sup>2)</sup> wie folgt: Zu einer Lösung von 10 g Jedkalium in 30 ccm Wasser stift man 0,1—0,3 g des feingepulverten Kaliumperkarbonats, wobei augenblicklich eine starke Ausscheidung von Jod erfolgt:



Wasserstoffperoxyd scheidet aus einer Kalumbikarbonat 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 Sasso in 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, perlmuttenglänzende 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.

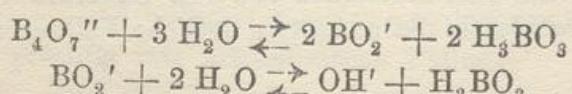
Die Dissoziationskonstante beträgt  $6 \cdot 10^{-10}$ , ein Wert, der je nach der Konzentration der angewandten Säure merklich variabel ist und auf die Existenz von polymeren Borsäuren hinweist, die miteinander in labilem Gleichgewicht stehen. Die Säure ist zu schwach, um Methylorange zu röten. Durch 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 ( $\text{HBO}_3$ ) 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.

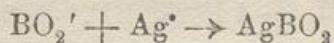
Die meisten Borate werden durch die konzentrierte Schwefelsäure unter Freisetzung der Borsäure zersetzt und letztere erteilt der nichtleuchtenden Gasflamme eine charakteristische Grünfärbung.

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.

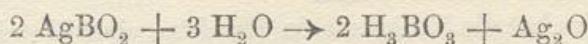
Bei manchen in der Natur vorkommenden borhaltigen Silikaten gelingt es nicht, die Borsäure auf diese Weise nachzuweisen. Man verfährt dann wie folgt: Man bringt eine innige Mischung des Minerals mit Fluorcalcium und saurem Kaliumsulfat in die Öse eines Platindrahtes und erhitzt am äußersten Rande der 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, röhrt um und zündet den Alkohol an, so erhält man eine grüngesäumte 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:

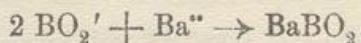


In der Hitze oder auch bei sehr großer Verdünnung geht die Hydrolyse weiter, so daß auch das Silbermetaborat schließlich in freie Borsäure und braunes Silberoxyd zerfällt:



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.

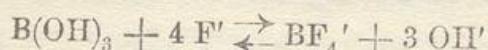
6. Calcium und Bleisalze verhalten sich ähnlich wie die Bariumsalze.

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 benutzt werden, denn salzaure 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>

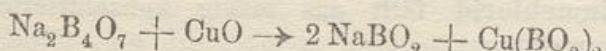
8. Kaliumfluorid gibt mit Borsäure den ziemlich beständigen Komplex  $BF_4'$ , wobei durch die freiwerdenden Hydroxylionen die Lösung deutlich alkalisch wird:



#### 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:



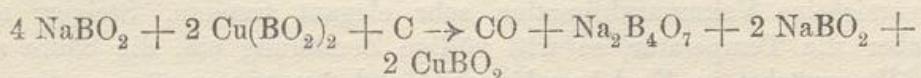
<sup>1)</sup> Bei Gegenwart von viel Borsäure und Schwefelsäure tritt die Braunfärbung, ohne vorher zu trocknen, auf. Vgl. W. Vaubel u. E. Bartlet, Ch. Ztg. 1905, I, S. 629.

<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.

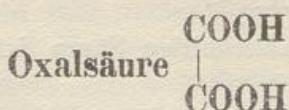
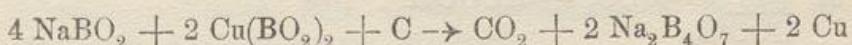
<sup>3)</sup> Bull. Soc. Ch. 15 (4), 197 (1914).

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:



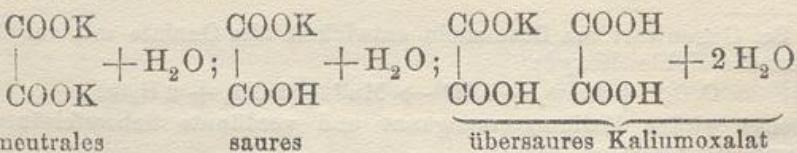
Vorkommen. In Form ihres Calcium- und sauren Kaliumsalzes ist die Oxalsäure in den Pflanzen sehr verbreitet. Als Einlagerungen in Braunkohlen ist vereinzelt Ferro- und Calciumoxalat gefunden worden. Der tierische Harn führt stets kleine Mengen Calciumoxalat.

Bildung. Das Natriumsalz bildet sich durch direkte Vereinigung von Natrium mit Kohlensäure bei  $360^{\circ}$ . Kali- oder Natriumformiat geht beim raschen Erhitzen in Alkalioxalat über unter Abspaltung von Wasserstoff:  $2 \text{HCO}_2\text{Na} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$

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 hiebei Formiat (durch Anlagerung von Kohlenoxyd an das Ätzkali), welches dann beim weiteren Erhitzen in Oxalat und Wasserstoff nach obiger Gleichung zerfällt.

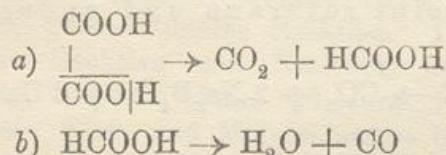
Aus wässriger Lösung kristallisiert die Oxalsäure in monoklinen farblosen Prismen  $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Für die beiden Dissoziationskonstanten der Säure gibt C. Drucker<sup>1)</sup> die Werte  $K_1 = 5 \cdot 7 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_2 = 5 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$ .

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  $H_2O$  und Kohlenmonoxyd spaltet:

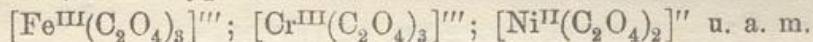


Die kristallisierte, wasserhaltige Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich:

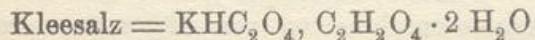
100	Teile Wasser	von	20°	lösen	11·1	Teile Oxalsäure
100	"	Alkohol	15°	"	33·2	"
100	"	Äther	15°	"	1·5	"

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 Chromiion 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.

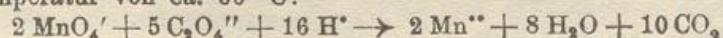
1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion.<sup>1)</sup>

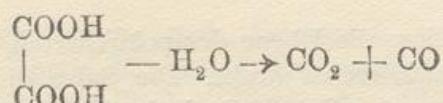
2. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Wärme wasserentziehend, unter Entwicklung von gleichen Volumina Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, welch letzteres mit blauer Flamme brennt.

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

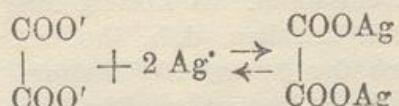


Ebenso wirken Kaliumpermanganat und verdünnte Schwefelsäure bei einer Temperatur von ca. 60° C:





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.

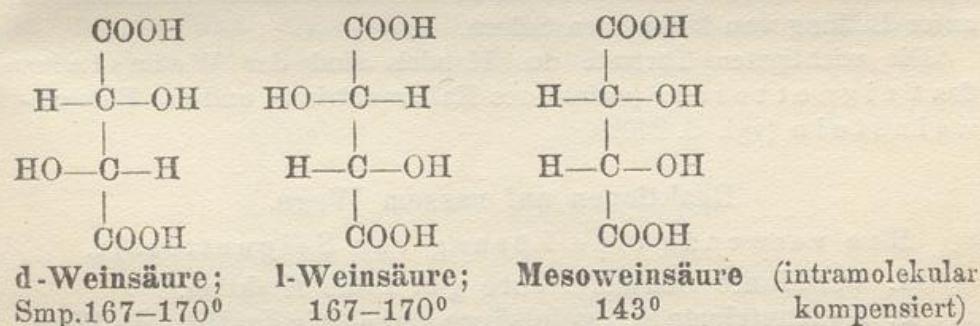
5. Calciumchlorid fällt weißes Calciumoxalat, unlöslich in Oxalsäure, Ammonoxalat und Essigsäure (Unterschied von Phosphorsäure), leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure. Aus der mineralsauren Lösung fällt Ammoniak das Calciumoxalat wieder aus. Es ist von allen Oxalaten<sup>1)</sup> am schwersten 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  $K_1 = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 2 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$ .

Die Weinsäure ist sehr leicht löslich in Wasser (100 Teile Wasser lösen bei  $15^{\circ}$  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.

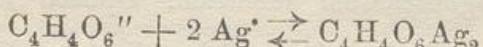
Die übrigen Tartrate sind in Wasser schwer löslich, lösen sich aber alle mehr oder weniger leicht in neutralen Alkalitartratlösungen unter Bildung von komplexen Salzen.

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

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwendet 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:



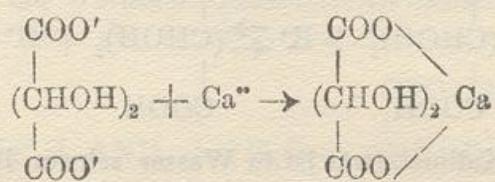
<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 44, 624 (1920).

leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak und im Überschuß des Alkalitartrats. Durch Erwärmung 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.

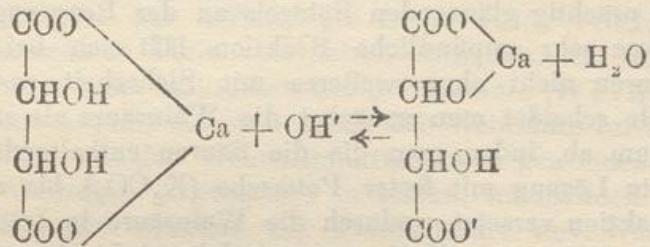
Erst nachdem genügend Chlorcalcium zur völligen Zersetzung des Alkalitartrats hinzugefügt worden, entsteht eine bleibende flockige, bald kristallinisch werdende Fällung von neutralem Calciumtartrat:



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

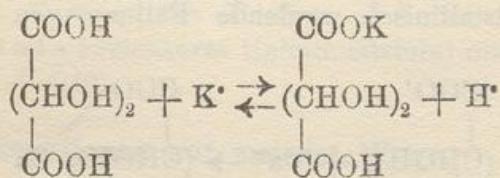
<sup>1)</sup> Entsteht auf Zusatz von Eisessig keine Fällung, so fügt man etwas Alkohol hinzu, wobei der Niederschlag sofort entsteht. Derselbe wird abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet und erst dann in verdünnter Natronlauge gelöst und wie oben behandelt. Entfernt man den Alkohol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

oder rascher durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab, 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 Alkali- tartraten 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.

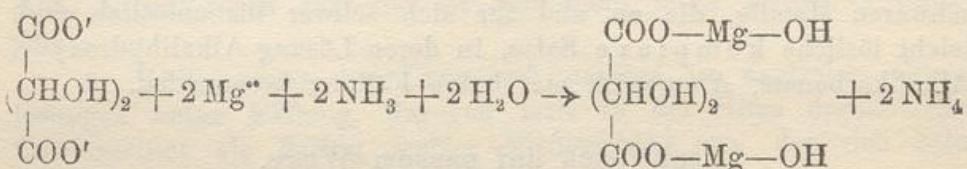
Versetzt man eine konzentrierte Lösung von freier Weinsäure mit Chlorkalium, so entsteht, trotz der Anwesenheit der gebildeten freien Salzsäure, eine Fällung von Weinstein; aus verdünnteren Lösungen entsteht der Niederschlag erst auf Zusatz von Natriumacetat (S. 59).

**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. Ferentz<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

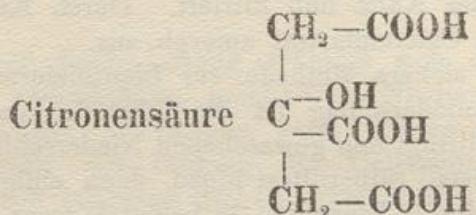
Erhitzt man die freie Weinsäure auf 170° C, so schmilzt sie und wird bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von empyreumatischen (brenzlichen) Dämpfen (Geruch nach verbranntem Zucker) zersetzt.

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 Saftে 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:

$$K_1 = 8 \cdot 2 \cdot 10^{-4}; K_2 = 5 \cdot 10^{-5}; K_3 = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$$

Die Salze der Citronensäure heißen Citrate.

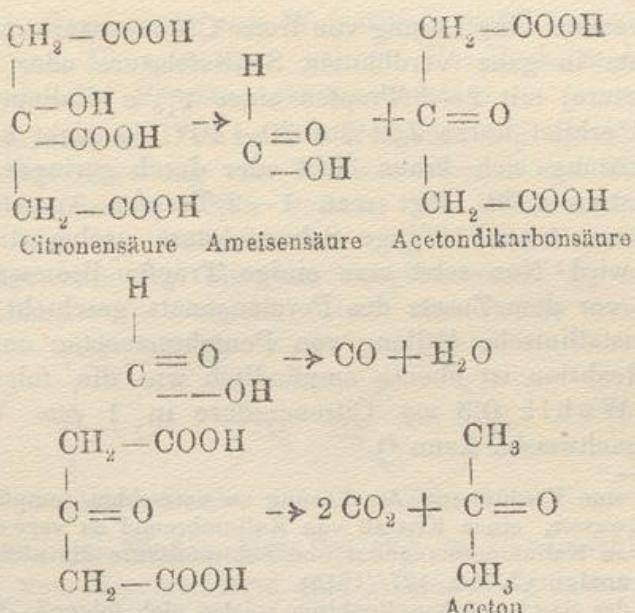
**Löslichkeitsverhältnisse.** Die Citrate der Alkalien sind leicht löslich in Wasser und bilden mit den Citraten der schweren Metalle, die an und für sich schwer bis unlöslich sind, leicht lösliche komplexe Salze, in deren Lösung Alkalihydroxyde, Alkalikarbonate, Ammoniak etc. keine Fällung hervorrufen.

### 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).

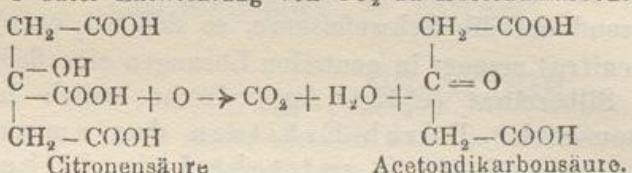
Man versetzt eine Lösung von freier Citronensäure in Wasser oder eines Citrats in ganz verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure (nicht Salzsäure) mit 2—5 Tropfen einer  $\frac{1}{10}$  a Kaliumpermanganatlösung und erhitzt kurze Zeit auf  $30-40^\circ$  (ja nicht kochen!). Sobald die Lösung sich braun 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 Wöhlk 0.3 mg Citronensäure in 1 ccm Wasser nach derselben nachweisen kann<sup>2)</sup>

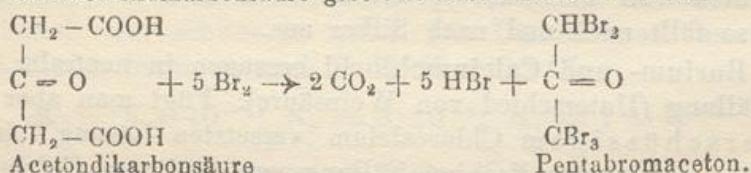
<sup>1)</sup> Um eine Verdünnung der Lösung zu vermeiden, empfiehlt R. Kanz anstatt Bromwasser, einen Kristall von Kaliumbromid zu verwenden, der bei Gegenwart von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure die nötige Brommenge liefert. Z. f. analyt. Ch. 54, 127 (1915).

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

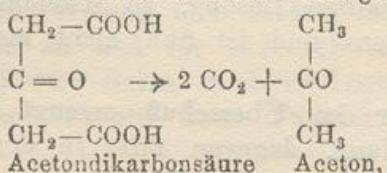
a) Durch das Kaliumpermanganat wird die Citronensäure, nach Wöhlk, bei  $30-40^\circ$  C unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  zu Acetondikarbonsäure oxydiert:



b) Die Acetondikarbonsäure gibt mit Brom Pentabromaceton:

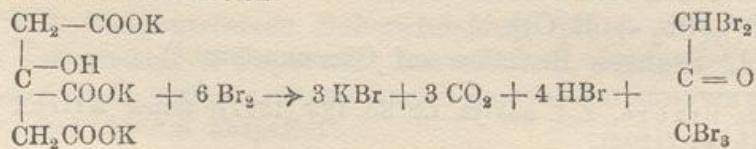


Da aber die Acetondikarbonsäure, unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$ , in der Kälte allmählich, in der Hitze rasch in Aceton übergeht,



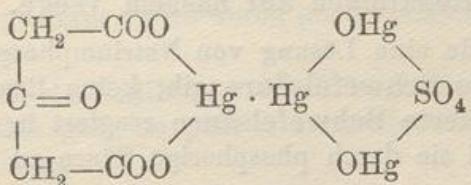
welches durch Bromwasser nicht bromiert wird, so ist es sehr wichtig, daß man die vorgeschriebene Temperatur von 30 bis  $40^\circ$  nicht überschreitet.

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:

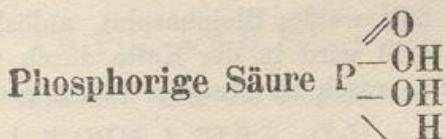


Der gewaschene Niederschlag löst sich in Natriumchloridlösung unter Bildung von Mercurichlorid und Acetondikarbonsäure, die mit wenig Ferrichlorid eine himbeerrote Färbung gibt. Die Reaktion ist sehr empfindlich; 0,5 g Citronensäure in 1 Liter geben die Reaktion noch deutlich.

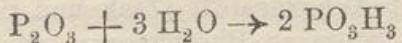
Diese Reaktion ist keine spezifische Reaktion auf Citronensäure, da sie bei allen Katoverbindungen eintritt.

#### 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  $180^\circ$ . Läßt man dann erkalten, so

<sup>1)</sup> Compt. end. 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:

$$K_1 = 5 \cdot 10^{-2}; K_2 = 2 \cdot 20^{-5}$$

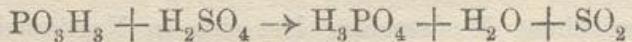
**Löslichkeitsverhältnisse.** Nur die Phosphite der Alkalien sind in Wasser löslich; in Säuren sind alle löslich.

### Reaktionen auf nassem Wege.

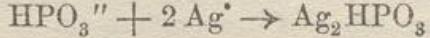
Man verwende eine Lösung von Natriumphosphit.

1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion.

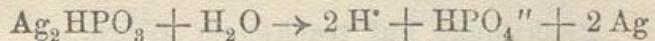
2. Konzentrierte Schwefelsäure reagiert in der Kälte nicht; in der Hitze wird sie durch phosphorige Säure zu schwefliger Säure reduziert.



3. Silbernitrat erzeugt zunächst eine weiße Fällung von Silberphosphit:



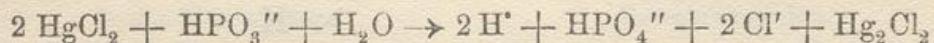
welches bei Anwendung von konzentrierter Lösung schon in der Kälte, bei verdünnten Lösungen erst in der Wärme schwarzes metallisches Silber abscheidet:



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  $Ag_3P$ . 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

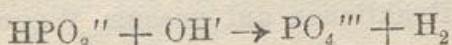
man in der Lösung neben grauem metallischen Silber phosphorige und Phosphorsäure

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 Platin spitze ausströmen lässt, an, so brennt er mit smaragd grüner 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:

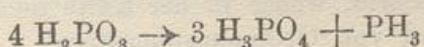


Mit verdünnter Kalilauge findet keine Wasserstoffentwicklung statt.

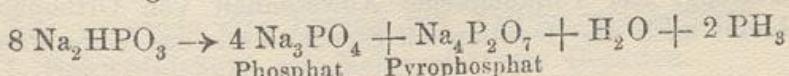
10. Jodlösung wird in bikarbonatalkalischer Lösung von Phosphiten rasch reduziert, in saurer Lösung dagegen nur sehr langsam (Unterschied von Hypophosphiten, die rascher in der sauren Lösung reduzieren).

### 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:



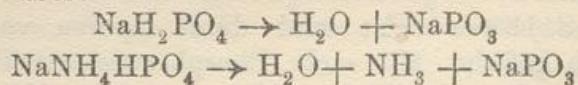
### Metaphosphorsäure ( $HPO_3$ )<sub>n</sub>:

**Bildung:** Durch Glühen von Phosphorsäure in der Platinschale erhält man die glasige Metaphosphorsäure von der Formel  $(HPO_3)_n$ . 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>1)</sup> Reaktion von Blondot-Dusart, Z. f. anal. Ch., 1, 31-35.  
<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.

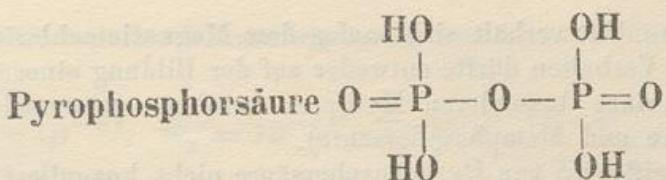
#### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriummetaphosphat.

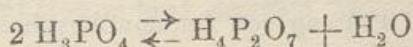
1. **Schwefelsäure** gibt keine sichtbare Reaktion.
2. **Sibernitrat** fällt weißes Silbermetaphosphat, löslich in Ammoniak und Mineralsäure.
3. **Bariumchlorid** fällt flockiges weißes Bariummetaphosphat, löslich im Überschuß von Natriummetaphosphat.
4. **Kupfersulfat** fällt grünlichweißes Kupfermetaphosphat, 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.

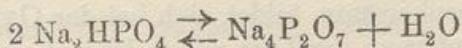


Die vierwertige Pyrophosphorsäure entsteht durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf  $213^{\circ}\text{C}$  nach:



Beim Stehen der wässerigen Lösung, rascher beim Kochen derselben erfolgt wieder Wasseraufnahme zur Rückbildung der Phosphorsäure. Die Pyrophosphorsäure bildet eine weiche glasige Masse. In wässriger Lösung ist sie eine mittelstarke Säure mit ausgesprochen stufenweiser Dissoziation. Die vier Konstanten sind:  $K_1 = 1 \cdot 4 \cdot 10^{-1}$ ;  $K_2 = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_3 = 2 \cdot 9 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_4 = 3 \cdot 6 \cdot 10^{-9}$ . Danach reagiert das Ion  $H_2P_2O_7^{2-}$  neutral gegen Methylorange, das Ion  $HP_2O_7^{2-}$  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 essigsäuren 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.

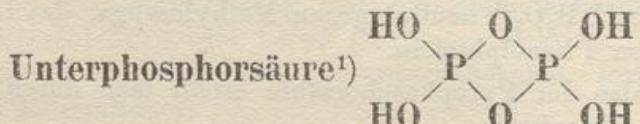
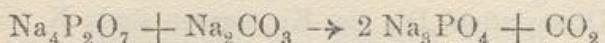
5. Zinksulfat verhält sich analog dem Magnesiumchlorid. Dieses merkwürdige Verhalten dürfte entweder auf der Bildung einer isomeren Form oder eines besonderen Hydrates beruhen (Unterschied von Phosphorsäure und Metaphosphorsäure).

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:

$$K_1 \geq 10^{-2.2}, \quad K_2 = 10^{-2.81}, \quad K_3 = 10^{-7.27}, \quad K_4 = 10^{-10.03}$$

Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit und die geringe Säureempfindlichkeit der Salze der Unterphosphorsäure mit vierwertigen Kationen.

#### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Silbernitrat fällt rein weißes  $\text{Ag}_1\text{P}_2\text{O}_6$  (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. Thornitrat fällt weißes Salz, auch in ganz konz. Säuren schwer löslich.

Die Reaktionen 2, 4, 5 und 6 fallen in  $\frac{1}{100}$ n-Lösung noch positiv aus, nicht aber in  $\frac{1}{1000}$ n-Lösung.

Die Reaktionen 1, 3 und 7 erhält man noch in  $\frac{1}{1000}$ 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.

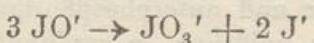
Die neutralen wasserfreien Salze geben beim Glühen unter Luftabschluß Pyrophosphat und Metallphosphid. Die wasserhaltigen Salze entwickeln Phosphorwasserstoff und Wasserstoff.

#### Jodsäure $\text{HJO}_3$ .

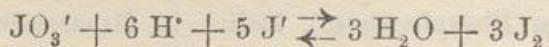
Vorkommen. Im Chilisalpeter und in geringer Menge im Meerwasser als Natriumjodat. Die beim Raffinieren des rohen Chilisalpeters verbleibende Mutterlauge enthält bis zu 25% Natriumjodat.

**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 beständiger 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 Jodate 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.

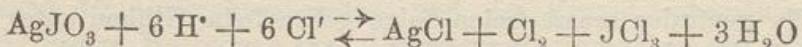
Löslichkeit von einigen Jodate in je 100 g Wasser von 20°C:

$Mg(JO_3)_2 \cdot 4$ 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.

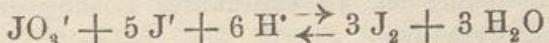
**4. Bleiacetat** fällt weißes Bleijodat.

**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:

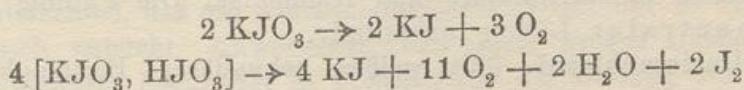
a) Jodion reduziert in saurer Lösung unter Abscheidung von Jod nach



b) Schweflige Säure in unzureichender Menge reduziert ebenfalls unter Jodausscheidung; ein Überschuss reduziert weiter bis zum Jodid ohne vorübergehender Jodausscheidung.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

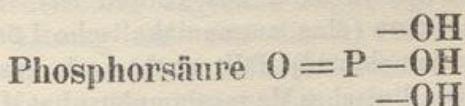
Auf der Kohle erhitzt, verpuffen die Jodate, aber weniger lebhaft als die Chlorate; durch Erhitzen werden alle zersetzt, teils mit, teils ohne Jodausscheidung. So zerfallen die neutralen Jodate der Alkalien glatt in Jodid und Sauerstoff, während die Bijodate hiebei Jod abscheiden:



### 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  $150^\circ \text{C}$  eingedampft, erhält man die Säure als sirupöse Flüssigkeit, die allmählich zu rhombischen Kristallen erstarrt vom Schmelzpunkt  $38.6^\circ \text{C}$ .

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 Alkalosalze des Monophosphations