

Dritter Abschnitt.

Verhalten der Körper zu Reagentien.

§. 86.

Die qualitative Analyse beruht, wie oben erwähnt worden, im Allgemeinen darauf, dass man Versuche macht, die unbekannten Bestandtheile eines Körpers in neue, ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften nach bekannte Formen überzuführen, um aus diesen alsdann auf die Bestandtheile schliessen zu können. — Mit solchen Versuchen verhält es sich wie überhaupt mit allen Fragen; sie sind um so besser, je gewisser sie zu einem bestimmten Resultate, gleichgültig ob dasselbe positiver oder negativer Natur ist, führen müssen. Wie uns aber eine Frage nicht klüger macht, wenn wir die Sprache, in der uns die Gegenrede wird, nicht verstehen, so kann uns auch ein Versuch nichts nützen, wenn wir die Ausdrucksweise nicht kennen, in welcher die Beantwortung erfolgt, wenn wir also nicht wissen, welcher Schluss daraus zu ziehen ist, im Falle ein Reagens einen Körper unverändert lässt, oder im Falle es beim Zusammentreffen mit demselben einen Niederschlag, eine Färbung oder eine sonstige Erscheinung hervorruft.

Bevor daher zur Analyse selbst geschritten werden kann, ist es unerlässliche Bedingung, dass man die Formen und Verbindungen der Körper, welche dann als bekannt angenommen werden sollen, auch wirklich völlig kenne. Eine solche völlige Bekanntschaft beruht aber erstens auf einem Wissen und Verstehen der Bedingungen, die zum Entstehen der neuen Verbindungen, überhaupt zum Eintreten der verschiedenen Reactionen nothwendig sind, und zweitens auf einer sinnlichen Einprägung der Farbe, Form, überhaupt der Eigenschaften, welche die neuen Verbindungen charakterisiren. Es ist daher dieser Abschnitt nicht bloss durchzustudiren, sondern vor Allem auch durchzuexperimentiren.

Um das Verhalten der Körper zu Reagentien kennen zu lehren, werden häufig die Körper einzeln nach einander vorgeführt und ihre charakteristischen Reactionen angegeben. Zweckmässiger für den Anfänger dürfte aber die folgende Darstellung erscheinen, welche diejenigen Körper, die in vieler Beziehung Analogieen zeigen, in Gruppen zusammenfasst und so durch ein Gegenüberstellen der Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten die letzteren so viel wie möglich ins Licht setzt.

A. Verhalten der Metalloxyde und ihrer Radicale.

§. 87.

Der speciellen Betrachtung der einzelnen Metalloxyde schicke ich eine Uebersicht aller voraus. Wir ersehen aus derselben, welche Oxyde

in jede Gruppe gehören; warum sie hineingehören, wird aus der speciel-
len Betrachtung der Gruppen hervorgehen.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon, (Cäsiumoxyd, Rubidiumoxyd, Lithion).

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

Dritte Gruppe.

Thonerde, Chromoxyd, (Beryll-, Thor-, Zirkon-, Ytter-Erde,
Terbiumoxyd, Erbiumoxyd, Oxyde des Cers, Lanthans, Didyms,
Titans, Tantals, Niobs).

Vierte Gruppe.

Oxyde des Zinks, Mangans, Nickels, Kobalts, Eisens, (Urans,
Thalliums, Indiums, Vanadins).

Fünfte Gruppe.

Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Bleies, Wismuths, Kupfers,
Cadmiums, (Palladiums, Rhodiums, Osmiums, Rutheniums).

Sechste Gruppe.

Oxyde und Säuren des Goldes, Platins, Zinns, Antimons, Ar-
sens, (Iridiums, Molybdäns, Tellurs, Wolframs, Selens).

Von diesen Metalloxyden kommen nur die gesperrt gedruckten in
grösserer Menge und weiterer Verbreitung in der uns bekannten Schicht
des Erdkörpers vor, — nur sie spielen daher eine wichtigere Rolle in
der Chemie selbst, sowie in den Künsten und Gewerben, in der Land-
wirthschaft, der Pharmacie etc., — nur sie sollen daher im Folgenden
ausführlich behandelt werden. Die übrigen sind in kürzerer Weise be-
sprochen, und die betreffenden Abschnitte, welche beim ersten Studium
der qualitativen Analyse überschlagen werden können, in kleinerer Schrift
gedruckt. Das Verhalten der Metalle selbst habe ich nur bei den Kör-
pern angeführt, welche im metallischen Zustande bei analytischen Arbeiten
häufiger vorkommen.

§. 88.

Erste Gruppe.

Häufiger vorkommende Glieder: Kali, Natron, Ammon.

Seltener vorkommende Glieder: Cäsiumoxyd, Rubidiumoxyd,
Lithion.

Eigenschaften der Gruppe. Die Alkalien sind im reinen (kaustischen)
Zustande, als Schwefelverbindungen, als kohlensaure und phosphorsaure
Salze in Wasser löslich (die betreffenden Lithionsalze freilich schwer lös-
lich). Es schlagen sich daher die Alkalien weder im reinen, noch im koh-
lensauren oder phosphorsauren Zustande gegenseitig nieder (was jedoch
bei Lithion stärkere Verdünnung der Lösung voraussetzt), noch werden
sie durch Schwefelwasserstoff unter irgend einer Bedingung gefällt. —
Die Lösungen der reinen Alkalien sowohl als die ihrer Schwefelverbin-

dungen und kohlensauen Salze bläuen geröthetes Lackmuspapier und bräunen Curcumapapier im höchsten Grade.

Besondere Reactionen der häufiger vorkommenden Glieder.

§. 89.

a. Kali (KO).

1. Das Kali, sein Hydrat und seine Salze sind in schwacher Glühhitze nicht flüchtig. Das Kali und sein Hydrat zerfließen an der Luft. Die entstehenden öartigen Flüssigkeiten ziehen rasch Kohlensäure aus der Luft an, erhärten aber dabei nicht.

2. Die Kalisalze lösen sich fast alle leicht in Wasser. Sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die neutralen Kalisalze mit starken Säuren verändern Pflanzenfarben nicht. Kohlensaures Kali krystallisiert (in Verbindung mit 2 Aeq. Wasser) schwierig, zerfließt an der Luft. Schwefelsaures Kali enthält kein Wasser, verändert sich an der Luft nicht.

3. *Platinchlorid* erzeugt in den neutralen und sauren Lösungen der Kalisalze einen gelben, krystallinischen, schweren Niederschlag von Kaliumplatinchlorid (KCl , $PtCl_2$), und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnten nach einiger, oft erst nach längerer Zeit. Sehr verdünnte Lösungen werden gar nicht gefällt. — Der Niederschlag besteht aus unter dem Mikroskop erkennbaren Oktaëdern. Alkalische Lösungen sind vor Zusatz des Platinchlorids mit Salzsäure anzusäuern. In Wasser ist der Niederschlag schwer löslich, freie Säuren erhöhen seine Löslichkeit nicht erheblich, Alkohol löst ihn nicht. Es zeigt daher das Platinchlorid Kalisalze mit ganz besonderer Schärfe an, wenn dieselben in Weingeist gelöst sind. Am empfindlichsten ist die Reaction, wenn man die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Platinchlorid im Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft und den Rückstand alsdann mit wenig Wasser (besser noch mit Weingeist, wenn keine darin unlöslichen sonstigen Substanzen vorhanden sind) übergießt, wobei das Kaliumplatinchlorid ungelöst zurückbleibt. Man hüte sich vor der Verwechselung desselben mit Ammoniumplatinchlorid (§. 91. 4).

4. *Weinsteinsäure* erzeugt in neutralen oder alkalischen Auflösungen der Kalisalze (in welchem letzteren Falle das Reagens bis zur stark sauren Reaction zuzusetzen ist) einen weissen, sich schnell zu Boden setzenden körnig krystallinischen Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali (KO , HO , $C_8H_4O_{10}$), und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnten oft erst nach längerer Zeit. Sehr verdünnte Lösungen werden gar nicht gefällt. Heftiges Umschütteln oder Umrühren der Flüssigkeit befördert das Entstehen des Niederschlages bedeutend, freie Alkalien und freie Mineralsäuren lösen denselben auf, in kaltem Wasser ist er schwer löslich, ziemlich leicht löslich in heissem. Will man saure Lösungen mit Weinsteinsäure auf Kali prüfen, so muss die freie Säure

erst, wenn thunlich, durch Abdampfen und Glühen verjagt, oder aber durch Zusatz von reinem oder kohlensaurem Natron neutralisirt werden.

Mit noch besserem Erfolge als die freie Weinsteinsäure wendet man das saure weinsteinsäure Natron an. Die Reaction tritt mit denselben Erscheinungen ein, ist aber empfindlicher, weil bei ihr das Natronsalz der mit dem Kali verbunden gewesenen Säure entsteht, während bei Anwendung der freien Weinsteinsäure das Hydrat jener Säure auftritt, welches die Fähigkeit des vorhandenen Wassers, saures weinsteinsaures Kali zu lösen, erhöht und so der Ausscheidung des letzteren entgegenwirkt ($\text{K O, N O}_5 + \text{Na O, H O. C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10} = \text{K O, H O. C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10} + \text{Na O, N O}_5$).

5. Bringt man ein in starker Glühhitze flüchtiges Kalisalz am Oehr eines feinen Platindrahtes in den Schmelzraum der Flamme der Bunsen'schen Gaslampe (Seite 29), so verflüchtigt sich dasselbe und färbt den über der Probe befindlichen Theil der Flamme blaviolett. Chlorkalium und salpetersaures Kali verflüchtigen sich rasch, kohlensaures und schwefelsaures Kali langsamer, phosphorsaures Kali noch langsamer, aber alle zeigen, wenn auch in abnehmendem Grade, die Reaction deutlich. Will man die Reaction gleichmässiger, d. h. unabhängig von der zufällig anwesenden Säure haben, so befeuchte man die Probe mit Schwefelsäure, trockne sie am Rand der Flamme und bringe sie dann in dieselbe. — Bei kiesel-sauren Salzen und anderen schwerflüchtigen Verbindungen schmelzt man, um die Reaction sicher hervorzurufen, die Probe mit reinem Gyps zusammen. Es entsteht kiesel-saurer Kalk und schwefelsaures Kali, welches die Färbung der Flamme hervorbringt. Decrepitirende Salze glüht man im Platinlöffel, bevor man sie am Platindraht befestigt. — Anstatt in die Flamme der Bunsen'schen Gaslampe kann man die Probe auch vor die Spitze der inneren Löthrohrflamme bringen, wie man sie mittelst einer Weingeistflamme erhält. — Gegenwart von Natronsalz verdeckt die Kalifärbung der Flamme gänzlich.

Das Spectrum der Kaliflamme, wie es der *Spectralapparat* (Seite 33 oder Seite 34) zeigt, ist auf Tafel I. abgebildet. Es enthält zwei charakteristische Linien, die rothe α und die indigoblaue β . — Betrachtet man die Kaliflamme durch das *Indigoprisma* (Seite 31), so erscheint die Färbung himmelblau, violett, und endlich selbst noch durch die dicksten Schichten der Lösung intensiv carmoisinroth. Beigemengte Kalk-, Natron- und Lithionverbindungen ändern diese Reaction nicht, da die gelben Strahlen die Indigolösung gar nicht, und die Strahlen der Lithionflamme die dicken Schichten der Indigolösung, von einer auf dem Prisma zu markirenden Stelle an, nicht zu durchdringen vermögen; beigemischte organische Substanzen aber, welche die Flamme leuchtend machen, würden leicht zu Verwechselungen führen können und sind daher durch vorhergehendes Verbrennen zu beseitigen. — Anstatt des Indigoprismas kann man sich auch blauen Glases bedienen, bei Anwesenheit von Lithion so dicker Schichten, dass das Lithionroth sie nicht zu durchdringen vermag.

Fresenius, qualitative Analyse.

6. Erhitzt man ein Kalisalz (am besten Chlorkalium) mit wenig Wasser, setzt (mit farbloser Flamme brennenden) *Alkohol* zu, erhitzt diesen und zündet ihn an, so erscheint die Flamme violett. Die Reaction ist weit weniger empfindlich, als die in 5. genannte, Anwesenheit von Natron verdeckt sie gänzlich.

§. 90.

b. Natron (NaO).

1. Das Natron, sein Hydrat und seine Salze zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie die entsprechenden Kaliverbindungen. Die beim Zerfliessen des Natrons an der Luft entstehende ölarartige Lösung erhärtet bald wieder durch Aufnahme von Kohlensäure. — Das kohlensaure Natron krystallisirt leicht. Die Krystalle ($\text{NaO}, \text{CO}_2 + 10 \text{ aq.}$) verwittern schnell an der Luft. Dasselbe gilt von den Krystallen des schwefelsauren Natrons ($\text{NaO}, \text{SO}_3 + 10 \text{ aq.}$).

2. Versetzt man eine hinlänglich concentrirte Lösung eines neutral oder alkalisch reagirenden Natronsalzes, welche sich zweckmässig in einem Uhrglase befindet, mit einer nach §. 51 bereiteten Lösung von körnigem *antimonsaurem Kali*, so entsteht anfangs keine oder nur eine geringe Trübung, reibt man aber die von der Flüssigkeit bedeckte Glaswandung mit einem Glasstabe, so scheidet sich rasch ein krystallinischer Niederschlag von antimonsaurem Natron ($\text{NaO}, \text{SbO}_3 + 7 \text{ aq.}$) aus, welcher sich zunächst an den geriebenen Stellen anlegt und sich als schweres, sandiges Pulver aus der Flüssigkeit absetzt. — Aus verdünnten Natronsalzlösungen scheidet sich das Salz erst nach längerer Zeit, z. B. innerhalb 12 Stunden, und bei sehr verdünnten gar nicht ab. — Die krystallinische Beschaffenheit des ausgeschiedenen antimonsauren Natrons verleugnet sich nie; langsam abgeschieden besteht es zuweilen aus wohl ausgebildeten mikroskopischen Quadratocäedern, öfter aus vierseitigen, pyramidal zugespitzten Säulen, rasch ausgeschieden erscheint es in Form kleiner kahn- oder barkenförmiger Kryställchen. Die Anwesenheit grösserer Mengen von Kalisalzen beeinträchtigt die Reaction sehr merklich. Saure Lösungen können mit antimonsaurem Kali nicht geprüft werden, denn freie Säuren scheiden aus letzterem Antimonsäurehydrat oder saures antimon-saures Kali aus; man muss daher wo möglich die freie Säure durch Abdampfen oder Glühen entfernen, oder, wenn dieses nicht thunlich, durch etwas kohlensaures Kali abstumpfen, so dass schwach alkalische Reaction eintritt, bevor man das Reagens zusetzt. Man beachte ferner, dass nur solche Lösungen mit antimonsaurem Kali geprüft werden können, welche keine anderen Basen als Natron und Kali enthalten.

3. Bringt man Natronsalze in den Schmelzraum der Flamme der Bunsen'schen *Gaslampe* oder in die innere *Weingeist-Löthrohrflamme*, so zeigen sie in Betreff relativer Flüchtigkeit und bezüglich ihres Verhal-

tens zu Zersetzungsmitteln ein ähnliches Verhalten wie die Kalisalze, wobei nur bemerkt zu werden verdient, dass die Natronsalze etwas weniger flüchtig sind, als die entsprechenden Kalisalze; höchst charakteristisch aber ist die bei Verflüchtigung von Natronsalzen eintretende intensiv gelbe Flammenfärbung, welche auch die kleinsten Mengen Natron entdecken lässt und selbst durch grössere Mengen von Kalisalz nicht beeinträchtigt wird.

Ihr *Spectrum* (Tafel I.) zeigt, mit den gewöhnlichen *Spectroskopen* betrachtet, nur eine gelbe Linie α . Bei Anwendung sehr stark brechender Apparate erkennt man, dass der gelbe Streif aus zwei gesonderten, aber sehr nahe an einander liegenden Linien besteht. Die Reaction ist so ausserordentlich empfindlich, dass in der Regel der Kochsalzgehalt des atmosphärischen Staubes genügt, um ein — wenn auch schwaches — Natriumspectrum zu liefern.

Charakteristisch für die Natronflamme ist es, dass ein durch sie beleuchteter Krystall von saurem chromsaurem Kali farblos und ein mit Quecksilberjodid bestrichenes Stückchen Papier weiss mit einem schwachen Stich ins Fahlgelbe erscheint (Bunsen), sowie dass sie durch *grünes Glas* betrachtet orangegelb erscheint (Merz). Diese Reactionen werden durch anwesende Kali-, Lithion- und Kalksalze nicht verdeckt.

4. Behandelt man Natronsalze (am besten Chlornatrium) wie bei Kali unter 6. angeführt worden, so färbt sich die *Alkoholflamme* stark gelb. Auch diese Reaction wird durch anwesendes Kalisalz nicht verdeckt.

5. *Platinchlorid* erzeugt in Natronsalzlösungen, wenn dieselben neutral oder sauer reagiren, keinen Niederschlag. Das Natriumplatinchlorid ist leicht löslich, sowohl in Wasser als in Weingeist, und krystallisirt in morgenrothen Prismen.

6. *Weinsteinsäure* und *saures weinsteinsaures Natron* fallen selbst concentrirte, neutral reagirende Lösungen von Natronsalzen nicht.

§. 91.

c. Ammon (NH_4O).

1. Das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Ammoniak (NH_3) kommt uns am häufigsten in seiner wässerigen Lösung vor, in welcher es sich durch einen penetranten Geruch sogleich verräth. Beim Erhitzen derselben wird es ausgetrieben. Man kann annehmen, dass es darin als Ammon (NH_4O) enthalten ist (§. 35).

2. Die Ammonsalze sind sämmtlich in gelinder Hitze flüchtig, und zwar entweder unter Zersetzung oder unzerlegt. Die meisten lösen sich leicht in Wasser. Die Lösungen sind farblos. Die neutralen Verbindungen des Ammons mit starken Säuren verändern Pflanzenfarben nicht.

3. Werden Ammonsalze mit *Kalkhydrat* am besten unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, zusammengerieben, oder werden dieselben in fester Form oder gelöst mit *Kali-* oder *Natronlauge* erwärmt, so wird Am-

moniak gasförmig frei und gibt sich erstens durch seinen eigenthümlichen Geruch, zweitens durch seine Reaction auf feuchte Reagenspapiere, und drittens dadurch zu erkennen, dass es die Bildung weisser Nebel veranlasst, wenn mit Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, überhaupt mit flüchtigen Säuren befeuchtete Gegenstände (Glasstäbchen) damit in Berührung kommen. Diese Nebel sind durch die beim Zusammenreffen der Gase in der Luft entstehenden festen Salze bedingt. Salzsäure gibt dabei die empfindlichste Reaction ab, Essigsäure aber gestattet weniger leicht eine Täuschung. — Nimmt man das Austreiben des Ammoniaks in einem kleinen Becherglase vor, am besten mit Kalkhydrat unter Zusatz von ganz wenig Wasser, und bedeckt man das Becherglas mit einem Uhrglase, an dessen convexer Seite man in der Mitte ein Stückchen befeuchtetes Curcupapier oder geröthetes Lackmuspapier befestigt hat, so gelingt der Nachweis auch bei sehr kleinen Ammonmengen; nur tritt dann die Reaction nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit ein. Gelindes Erwärmen beschleunigt sie.

4. *Platinchlorid* verhält sich gegen Ammonsalze wie gegen Kalisalze; der entstehende gelbe Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid (NH_4Cl , PtCl_2) hat eine etwas hellere Farbe als das Kalium-Platinchlorid. Er besteht wie die entsprechende Kaliverbindung aus unter dem Mikroskop erkennbaren Octaëdern.

5. *Weinsteinsäure* fällt aus ganz concentrirten, neutral reagirenden Ammonsalzlösungen nach einiger Zeit einen Theil des Ammons als saures weinsteinsaures Ammon (NH_4O , $\text{HO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$), irgend verdünnte Lösungen werden nicht gefällt. *Saures weinsteinsaures Natron* fällt concentrirte Lösungen viel vollständiger und bringt schon in verdünnteren einen Niederschlag hervor. Das saure weinsteinsaure Ammon ist ein weisser krystallinischer Niederschlag; Schütteln und Reiben der Glaswände befördern seine Abscheidung. Zu Lösungsmitteln verhält es sich wie das entsprechende Kalisalz, nur ist es in Wasser und Säuren etwas leichter löslich.

§. 92.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Kali- und Natronsalze sind in mässiger Glühhitze nicht flüchtig, Ammonsalze verflüchtigen sich leicht. Es können daher diese durch Glühen leicht von jenen getrennt werden. Die sicherste Erkennung des Ammons beruht auf seiner Austreibung durch Kalkhydrat. — Kalisalze können auf nassem Wege nur erkannt werden, wenn die Ammonsalze entfernt sind, weil beide zu Platinchlorid und Weinsteinsäure gleiches oder ähnliches Verhalten zeigen. Ist das Ammon entfernt, so ist das Kali durch die beiden genannten Reagentien bestimmt charakterisirt. Man beachte, dass die Reactionen nur in concentrirten Flüssigkeiten eintreten, und versäume daher nicht, verdünnte Lösungen erst stark einzuengen. Ein Tropfen einer concentrirten Lösung gibt ein entscheidendes Resultat, während man mit einer ganzen Masse einer verdünnten Flüssigkeit nicht zum Ziele kommt. — In den beiden schwer-

löslichen Verbindungen, die wir kennen gelernt haben, dem Kalium-Platinchlorid und dem sauren weinsteinsäuren Kali, wird das Kali am einfachsten erkannt, wenn man die genannten Salze erst durch gelindes Glühen zerstört. Man erhält es dadurch aus der Platinverbindung als Chlorkalium, aus dem sauren weinsteinsäuren Kali als kohleensaures Salz. — Zur directen Nachweisung des Kaliums in Jodkalium eignet sich Weinsteinsäure besser als Platinchlorid, da bei Zusatz des letzteren in Folge der Bildung einer tief dunkelrothen, Platinjodid, Platinjödür und freies Jod enthaltenden Flüssigkeit die Abscheidung des Kaliumplatinchlorids wesentlich beeinträchtigt wird. — Was das Natron betrifft, so lässt es sich auf nassem Wege mit antimonsaurem Kali mit voller Sicherheit nachweisen, wenn das Reagens richtig bereitet und frisch gelöst, die Natronsalzlösung concentrirt, neutral oder schwach alkalisch und frei von sonstigen Basen ist, und wenn man sich ein für alle Mal merkt, dass sich antimonsaures Natron stets krystallinisch und niemals flockig ausscheidet. Gilt es, auf diesem Wege sehr kleine Mengen von Natron neben viel Kali zu entdecken, so scheide man dieses erst durch Platinchlorid ab, entferne im Filtrat das Platin durch Schwefelwasserstoff (§. 127), filtrire, verdampfe zur Trockne, glühe gelinde, nehme mit ganz wenig Wasser auf und prüfe dann mit antimonsaurem Kali.

Ungleich leichter und rascher als auf nassem Wege, und auch mit weit grösserer Empfindlichkeit, lässt sich Kali und Natron durch die Flammenfärbung finden. Wir haben zwar gesehen, dass die Natronfärbung die Kalifärbung gänzlich verdeckt, selbst wenn nur eine kleine Menge Natronsalz bei viel Kalisalz sich befindet; nimmt man aber den Spectralapparat zu Hülfe, so erscheinen die Spectren beider so klar und schön, dass ein Irrthum nicht möglich ist. — Wem ein Spectralapparat nicht zu Gebote steht, der wird eine Kalifärbung auch in der durch Natron stark gelb gefärbten Flamme mittelst des Indigoprismas oder blauen Glases deutlich erkennen, die Natronfärbung aber wenn nöthig genauer prüfen, indem er in oben beschriebener Art Quecksilberjodid-Papier oder grünes Glas zu Hülfe nimmt.

Zur Nachweisung äusserst geringer Ammonmengen in wässerigen Lösungen, z. B. in natürlichen Gewässern, empfehlen sich Methoden, welche auf der Ausscheidung in Wasser unlöslicher Quecksilberverbindungen beruhen, in denen der Stickstoff oder dieser und ein Theil des Wasserstoffs vom Ammoniak enthalten ist.

a. Versetzt man Wasser, welches eine Spur freies oder kohleensaures Ammon enthält, mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung, so entsteht, selbst bei grosser Verdünnung, ein weisser Niederschlag: $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$, welchen man als Quecksilberchlorid-Quecksilberamid oder als Chlor-Merkurammonium betrachten kann ($2\text{NH}_3 + 2\text{HgCl} = \text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$). Ist die Lösung ausserordentlich verdünnt, so entsteht keine Trübung, fügt man dann aber einige Tropfen einer Lösung von kohleensaurem Kali oder von kohleensaurem Natron zu, so bildet sich auch bei sehr weitgehender Verdünnung noch eine Trübung oder ein Opalisiren. Dieselbe

Reaction tritt ein, wenn Wasser, welches eine Spur eines neutral reagirenden Ammonsalzes enthält, mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung und einigen Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron versetzt wird. Der bei Zusatz kohlensaurer Alkalis sich ausscheidende Niederschlag besteht aus 1 Aeq. des erst erwähnten, verbunden mit 2 Aeq. Quecksilberoxyd $[\text{NH}_3 + 4\text{HgCl} + 3\text{KO}, \text{CO}_2 = (\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl} + 2\text{HgO}) + \text{HO} + 3\text{KCl} + 3\text{CO}_2]$. Bei dem Zusatz von Quecksilberchlorid und kohlensaurem Natron ist zu beachten, dass die Mengen nicht so gross sein dürfen, um einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxychlorid entstehen lassen zu können (Bohlig, Schöyen).

b. Fügt man zu einer kalihaltigen Auflösung von Kalium-Quecksilberjodid¹⁾ etwas einer Ammon oder ein Ammonsalz enthaltenden Flüssigkeit, so entsteht bei irgend grösseren Mengen ein röthlich brauner Niederschlag, bei äusserst geringen aber immer noch eine gelbe Färbung, bedingt durch Ausscheidung von Jodmerkurammonium ($\text{NH}_4\text{J}, 2\text{HO}$). Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $4(\text{HgJ}, \text{KJ}) + 3\text{KO} + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4\text{J} + 2\text{HO}) + 7\text{KJ} + \text{HO}$. Erwärmen begünstigt die Abscheidung des Niederschlages, Chloralkalimetalle und Salze der Alkalien mit Sauerstoffsäuren hindern die Reaction nicht, wohl aber Cyankalium und Schwefelkalium (J. Nessler).

§. 93

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Glieder der ersten Gruppe.

1. Cäsiumoxyd oder Cäsion (CsO), und 2. Rubidiumoxyd oder Rubidion (RbO). Die Verbindungen des Cäsiums und Rubidiums kommen wie es scheint verbreitet, aber nur in sehr geringer Menge in der Natur vor. Man hat sie bis jetzt namentlich in den Mutterlaugen der Mineralwasser und in einigen Mineralien (Lepidolith, Melaphyr, Carnallit) das Cäsium in grösserer Menge im Pollux, das Rubidium in Spuren in Pflanzenaschen angetroffen. Die Cäsium- und Rubidiumverbindungen zeigen im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit den Kaliumverbindungen, namentlich werden ihre concentrirten wässerigen Lösungen durch *Weinsteinsäure* und durch *Platinchlorid* gefällt, auch färben die in Glühhitze flüchtigen Verbindungen die *Flamme* violett. Als charakteristische Unterschiede sind hervorzuheben, dass die durch Platinchlorid entstehenden Niederschläge weit unlöslicher in Wasser sind als das Kaliumplatinchlorid; so lösen bei 10°C . 100 Grm. Wasser 900 Milligramm Kaliumplatinchlorid, aber nur 154 Rubidium- und gar nur 50 Cäsium-Platinchlorid, — dass die Alaune ebenfalls grosse Unterschiede in Betreff ihrer Löslichkeit in kaltem Wasser zeigen; so lösen bei 17°C . 100 Thle. Wasser 13,5 Thle. Kalialaun — 2,27 Thle. Rubidionalaun und 0,619 Thle. Cäsionalaun — und vor Allem, dass die durch Cäsium- und Rubidiumverbindungen gefärbten Flammen vom Kaliumspectrum ganz

¹⁾ Man bereitet dieselbe, indem man 2 Grm. Jodkalium in 5 CC. Wasser löst und unter Erwärmen Quecksilberjodid zusetzt, bis ein Theil ungelöst bleibt. Man verdünnt nach dem Erkalten mit 20 CC. Wasser, lässt eine Zeit lang stehen, filtrirt und versetzt 20 CC. des Filtrats mit 30 CC. concentrirter Kalilauge. Sollte die Flüssigkeit hierdurch trübe werden, so muss man sie nochmals filtriren.

verschiedene *Spectra* liefern (Tafel I.). Beim Cäsiumspectrum sind besonders die beiden blauen Linien α und β charakteristisch, welche sich durch eine ausserordentliche Intensität und Schärfe der Begrenzung auszeichnen; nächst ihnen ist noch die weniger brauchbare Linie γ zu erwähnen. — Beim Rubidiumspectrum fallen vor Allem die prachtvollen indigoblauen Linien α und β von ausserordentlicher Intensität ins Auge; weniger intensiv, aber immer noch höchst charakteristisch zeigen sich die rothen Linien δ und γ . — Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass das kohlen saure Cäsiumoxyd in absolutem Weingeist löslich, das kohlen saure Rubidiumoxyd darin unlöslich ist. Eine Trennung derselben auf diesem Wege gelingt jedoch nur schwierig, da beide ein in Alkohol nicht ganz unlösliches Doppelsalz zu bilden scheinen. — Besser gelingt eine Trennung der sauren weinsteinsäuren Salze, da das Rubidion-Bitartrat sich in 8,5 Thln. siedendem Wasser und in 84,57 Thln. von 25° C., das Cäsion-Bitartrat aber in 1,02 Thln. siedendem Wasser und in 10,32 Thln. von 25° C. löst (Allen). (Kali-Bitartrat erfordert zur Lösung 15 Thle. siedendes Wasser und 89 Thle. von 25° C.).

3. Lithion (LiO). Das Lithion kommt verbreitet, aber nicht in grosser Menge in der Natur vor. Bei Analyse von Mineralwassern und Pflanzenaschen begegnet man ihm häufig, bei Analyse von Mineralien seltener, bei Analyse technischer und pharmaceutischer Waaren selten. Das Lithion bildet den Uebergang von der ersten zur zweiten Gruppe. Es löst sich schwer in Wasser, wird an der Luft nicht feucht. Die Salze sind meist in Wasser löslich, zum Theil (Chlorlithium) zerfliesslich; — das kohlen saure Lithion ist, namentlich in kaltem Wasser, schwer löslich. *Phosphorsaures Natron* bewirkt in Lithionsalzlösungen, wenn diese nicht allzu verdünnt sind, beim Kochen einen weissen krystallinischen, sich rasch zu Boden setzenden Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Lithion ($3\text{LiO} \cdot \text{PO}_5 + \text{aq.}$); weit empfindlicher ist diese für das Lithion charakteristische Reaction, wenn man die Lösung des Lithionsalzes, nach Zusatz von phosphorsaurem Natron und von soviel Natronlauge, dass die Reaction alkalisch bleibt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser aufweicht und ein gleiches Volum Ammonflüssigkeit zufügt, in welchem Falle selbst sehr kleine Lithionmengen als $3\text{LiO} \cdot \text{PO}_5 + \text{aq.}$ abgeschieden werden. Der Niederschlag schmilzt vor dem Löthrohr, liefert mit Soda eine beim Schmelzen klare Perle, zieht sich, auf Kohle geschmolzen, in diese, löst sich in Salzsäure zu einer Flüssigkeit auf, welche, mit Ammon übersättigt, in der Kälte klar bleibt, beim Kochen aber einen schweren krystallinischen Niederschlag von $3\text{LiO} \cdot \text{PO}_5 + \text{aq.}$ liefert (Unterschiede von phosphorsauren alkalischen Erden). — *Weinsteinsäure* und *Platinchlorid* fällen selbst concentrirte Lösungen der Lithionsalze nicht. Bringt man Lithionsalze in der beim Kali (§. 89. 5) beschriebenen Weise in die Gas- oder Löthrohrflamme, so färbt sich die Flamme carminroth. Lithionhaltige Silicate erfordern, um die Reaction hervorzurufen, Zusatz von Gyps, phosphorsaures Lithion liefert die Flammenfärbung, wenn man die geschmolzene Perle mit Salzsäure befeuchtet. Die Lithionfärbung wird von der Natronfärbung verdeckt und muss daher bei Anwesenheit desselben durch blaues Glas oder durch dünnere Schichten von Indigolösung betrachtet werden. Wenig Kali verdeckt die Lithionflamme nicht, neben viel Kali lässt sich Lithion entdecken, wenn man die Probe in den Schmelzraum bringt und die Flamme mit einer im gegenüberliegenden Schmelzraum erzeugten reinen Kaliflamme durch das Indigoprisma (§. 17) vergleichend beobachtet. Durch die dünneren Schichten erscheint dann die lithionhaltige Flamme röther als die reine Kaliflamme, bei etwas dickeren Schichten werden die Flammen endlich gleich roth, wenn das Verhältniss des Lithions zum Kali sehr gering ist; herrscht Lithion in der Probe vor, so nimmt die Intensität der roth gewordenen lithionhaltigen Flamme bei dickeren Schichten merklich ab, während die reine Kaliflamme dadurch fast nicht geschwächt wird. Auf diese Weise lassen sich in Kalisalzen noch einige Tausendtel Lithion entdecken.

Natron, wenn es nicht in allzugrosser Menge vorhanden ist, ändert diese Vorgänge nur wenig (Cartmell, Bunsen).

Ganz ausgezeichnet schön ist das *Lithiumspectrum* (Tafel I.), charakterisirt durch die prächtig carminrothe Linie α und die orangengelbe, sehr schwache Linie β . Die Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners liefert nur diese Linien; bringt man aber Chlorlithium in die höhere Temperatur einer Wasserstoffflamme, so tritt noch eine matte blaue Linie auf, welche bei Anwendung von Knallgas intensiv wird. Ihre Lage fällt fast zusammen mit der schwächsten von den beiden blauen Cäsiumlinien (Tyndall, Frankland). — Uebergiesst man Chlorlithium mit Weingeist und entzündet diesen, so färbt sich auch diese Flamme carminroth. Natronsalze verdecken die Reaction.

Um kleine Mengen Cäsion, Rubidion und Lithion neben sehr grossen Mengen Natron oder Kali zu finden, zieht man die trocknen Chlormetalle unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit Alkohol von 90 Proc. aus, wobei bei weitem der grösste Theil des Chlornatriums und Chlorkaliums zurückbleibt. Die Lösung verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit ganz wenig Wasser auf und fällt mit Platinchlorid. Der Niederschlag wird abfiltrirt, wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht, um beigemengtes Kaliumplatinchlorid zu entfernen, und zwischendurch im Spectralapparat geprüft. Das Kaliumspectrum tritt alsdann mehr und mehr zurück, während die Spectren des Rubidiums und Cäsiums, wenn diese Metalle zugegen sind, sichtbar werden. — Die von dem Platinniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, glüht den Rückstand gelinde im Wasserstoffstrom, um das Natriumplatinchlorid und das überschüssige Platinchlorid zu zersetzen, befeuchtet ihn mit Salzsäure, verdampft diese und zieht endlich das Chlorlithium mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether aus. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt das Chlorlithium fast rein zurück und kann weiter geprüft werden. Bevor man aus der einfachen Flammenfärbung einen Schluss auf Lithion zieht, überzeuge man sich, um Irrthümern vorzubeugen, durch Prüfung einer Probe des in Wasser gelösten Rückstandes mit Schwefelsäure und Alkohol, dass Strontian und Kalk nicht zugegen sind. — Der mehrmals vorgeschriebene Zusatz von Salzsäure, bevor man das Chlorlithium mit Weingeist auszieht, ist deshalb nöthig, weil Chlorlithium schon bei mässigem Glühen durch Einwirkung von Wasserdampf in Aetzlithion übergeht, welches dann Kohlensäure anzieht und in Alkohol unlösliches kohlensaures Lithion liefert.

§. 94.

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

Eigenschaften der Gruppe. Die alkalischen Erden sind im reinen (kaustischen) Zustande in Wasser löslich (die Magnesia freilich sehr schwer löslich). Diese Lösungen zeigen alkalische Reaction (die alkalische Reaction der Magnesia ist dann am deutlichsten wahrnehmbar, wenn sie auf befeuchtetes Reagenspapier gelegt wird). Die neutralen kohlensauen und phosphorsauren Verbindungen der alkalischen Erden sind in Wasser unlöslich. — Es werden daher die Lösungen der alkalisch erdigen Salze durch kohlensaure und phosphorsaure Alkalien niedergeschlagen. Dieses Verhalten unterscheidet die Oxyde der zweiten Gruppe von denen der ersten. Von den Oxyden der folgenden Gruppen aber unterscheiden sie

sich dadurch, dass ihre Lösungen weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium gefällt werden. — Die alkalischen Erden und ihre Salze sind in mässiger Glühhitze nicht flüchtig, farblos; die Lösungen ihrer salpetersauren Salze oder Chlormetalle werden durch kohlensauren Baryt nicht gefällt.

Besondere Reactionen.

§. 95.

a. Baryt (BaO).

1. Der kaustische Baryt ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem etwas schwer löslich, von verdünnter Salz- oder Salpetersäure wird er leicht aufgenommen. Das Barythydrat schmilzt in Rothglühhitze, ohne sein Wasser abzugeben.

2. Die Barytsalze sind meist in Wasser unlöslich. Die löslichen verändern Pflanzenfarben nicht; sie werden, mit Ausnahme des Chlorbaryums, beim Glühen zerlegt. Die unlöslichen werden, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts und Kieselfluorbaryums, von verdünnter Salzsäure aufgenommen. — Salpetersaurer Baryt und Chlorbaryum sind unlöslich in Alkohol, zerfliessen nicht an der Luft. Concentrirte Barytlösungen werden durch Zusatz von viel Salzsäure oder Salpetersäure gefällt, weil Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt in den wässerigen Lösungen der genannten Säuren nicht löslich sind.

3. Ammon bewirkt in den wässerigen Lösungen der Barytsalze keine Fällung, *Kali* oder *Natron* (kohlenäurefreies) fällt nur dann, wenn die Barytsalzlösungen sehr concentrirt sind. Wasser löst den entstandenen voluminösen Niederschlag (Barytkrystalle, $\text{BaO}, \text{HO} + 8 \text{ aq.}$) wieder auf.

4. *Kohlensaure Alkalien* fallen aus Barytlösungen kohlensauren Baryt (BaO, CO_2) in Gestalt eines weissen Niederschlages. Wenn die Flüssigkeit sauer war, tritt erst beim Erwärmen vollständige Fällung ein. Chlorammonium löst den Niederschlag in geringer, doch aber deutlich wahrnehmbarer Menge; daher entsteht in stark verdünnten, viel Chlorammonium enthaltenden Lösungen durch kohlensaures Ammon kein Niederschlag.

5. *Schwefelsäure* und alle löslichen *schwefelsauren Salze*, namentlich auch *Gypslösung*, bewirken selbst in sehr verdünnten Barytlösungen einen schweren, feinpulverigen, weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt (BaO, SO_3), der in Alkalien unlöslich, in verdünnten Säuren kaum irgend, in kochender concentrirter Salzsäure und Salpetersäure jedoch, sowie in concentrirten Lösungen von Ammonsalzen merklich löslich ist, in letzteren jedoch nur dann, wenn überschüssige Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze nicht vorhanden. — In der Regel entsteht der Niederschlag auf der Stelle. Nur in sehr verdünnten Auflösungen, namentlich stark sauren, entsteht er erst nach einiger Zeit.

6. *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt aus Barylösungen Kieselfluorbaryum (BaFl, SiFl_2) in Gestalt eines farblosen, krystallinischen, schnell zu Boden sinkenden Niederschlages. In verdünnten Auflösungen entsteht er erst nach einiger Zeit, Salzsäure und Salpetersäure lösen ihn merklich auf. Bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol erfolgt die Fällung rasch und so vollständig, dass das Filtrat bei Zusatz von Schwefelsäure klar bleibt.

7. *Phosphorsaures Natron* bewirkt in neutralen oder alkalischen Lösungen einen weissen, in freien Säuren löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt (2BaO, HO, PO_5). Zusatz von Ammon vermehrt die Menge des Niederschlages nur wenig, ein Theil desselben geht dabei in basisch phosphorsauren Baryt (3BaO, PO_5) über. Chlorammonium löst den Niederschlag in deutlich wahrnehmbarer Menge.

8. *Oxalsaures Ammon* bewirkt in mässig verdünnten Barylösungen einen weissen, pulverigen, in Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag von oxalsaurem Baryt ($2\text{BaO, C}_4\text{O}_6 + 2\text{aq.}$). — Frisch gefällt löst sich derselbe auch in Oxal- und Essigsäure. Diese Lösungen lassen aber bald zweifach oxalsaurer Baryt ($\text{BaO, HO, C}_4\text{O}_6 + 2\text{aq.}$) in Gestalt eines krystallinischen Pulvers fallen.

9. *Chromsaures Kali*, gelbes wie rothes, erzeugt in Barytsalzlösungen bis zu sehr bedeutender Verdünnung einen hellgelben Niederschlag von chromsaurem Baryt (BaO, CrO_3). Derselbe löst sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure; Ammon schlägt ihn aus der rothgelben Lösung wieder nieder.

10. Lösliche zerriebene Barytsalze ertheilen, mit verdünntem *Weingeist* erhitzt, der Flamme desselben eine grünlich gelbe Farbe.

11. Bringt man Barytsalze am Platindraht in den Schmelzraum der Bunsen'schen *Gasflamme* oder auch in die innere *Weingeist-Löthrohrflamme*, so färbt sich der Theil über, beziehungsweise vor der Flamme gelbgrün. Die löslichen Barytsalze, ferner kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt zeigen die Reaction sofort oder bald, phosphorsaurer Baryt erst nach dem Befeuchten der Probe mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Auf letztere Weise lässt sich der Baryt auch in durch Säuren zersetzbaren Silicaten finden; durch Salzsäure unzersetzbare Silicate dagegen müssen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen werden. Der dabei erhaltene kohlensaurer Baryt liefert dann die Reaction. Charakteristisch für die gelbgrüne Barytfärbung der Flamme ist, dass sie durch das grüne Glas blaugrün erscheint. Kalk und Strontian heben, wenn man die schwefelsauren Salze zur Prüfung verwendet, die Barytreaction nicht auf. — Das *Barytspectrum* ist Tafel I. dargestellt. Die grünen Linien α und β sind die intensivsten, weniger hervortretend, aber doch noch charakteristisch, ist γ .

12. Durch kalte Lösungen von *doppelt-kohlensauren Alkalien* oder von *kohlensaurem Ammon* wird schwefelsaurer Baryt nicht, oder richtiger kaum merklich, zerlegt, ebenso verhält er sich zu einer kochenden Lösung

von 1 *Thl.* kohlensaurem und 3 *Thln.* schwefelsaurem Kali. Kochende Lösungen einfach-kohlensaurer Alkalien zerlegen ihn bei wiederholter Einwirkung endlich vollständig, beim Schmelzen mit kohlensaurer Alkalien zersetzt er sich leicht; es bildet sich in Wasser lösliches schwefelsaures Alkali und in Wasser unlöslicher kohlensaurer Baryt.

§. 96.

b. Strontian (SrO).

1. Der Strontian, sein Hydrat und seine Salze kommen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit den entsprechenden Barytverbindungen fast völlig überein. — Das Strontianhydrat ist in Wasser schwerer löslich als das Barythydrat. — Chlorstrontium löst sich in wasserfreiem Alkohol, an feuchter Luft zerfließt es. Salpetersaurer Strontian ist in absolutem Alkohol unlöslich, an der Luft nicht zerfließlich.

2. Zu Ammon, Kali und Natron, wie auch zu den kohlensauren Alkalien und dem phosphorsauren Natron zeigen die Strontiansalze fast ganz dasselbe Verhalten wie die Barytsalze. — Kohlensaurer Strontian löst sich schwerer in Chlorammonium als kohlensaurer Baryt.

3. Schwefelsäure und schwefelsaure Salze fällen aus Strontianlösungen schwefelsauren Strontian (SrO , SO_3) in Gestalt eines weissen Niederschlages. Derselbe ist, durch verdünnte Schwefelsäure aus concentrirten Lösungen gefällt, anfangs amorph-flockig, später pulverig krystallinisch; — durch verdünnte Schwefelsäure aus verdünnten Lösungen gefällt oder durch die Lösungen schwefelsaurer Salze erzeugt, ist er sogleich pulverig krystallinisch. Erhitzen beschleunigt die Fällung sehr. Der schwefelsaure Strontian ist in Wasser weit löslicher als die entsprechende Barytverbindung, daher entsteht der Niederschlag in verdünnteren Lösungen erst nach einiger Zeit; er entsteht jedenfalls (auch in concentrirten Lösungen) erst nach einiger Zeit, wenn man zur Fällung *Gyps*-*lösung* anwendet. In Weingeist ist der schwefelsaure Strontian unlöslich, daher befördert Alkoholzusatz die Ausscheidung desselben. In Salzsäure und Salpetersäure löst er sich in merklicher Menge. Die Anwesenheit grösserer Mengen dieser Säuren beeinträchtigt daher die Empfindlichkeit der Reaction ausserordentlich. Die salzsaure Lösung des schwefelsauren Strontians wird, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Chlorbaryum getrübt. In einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon löst sich der schwefelsaure Strontian auch beim Kochen nicht.

4. *Kieselfluorwasserstoffsäure* bewirkt selbst in concentrirten Strontianlösungen keinen Niederschlag; auch bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol scheidet sich nichts ab, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist.

5. *Oxalsäures Ammon* schlägt auch aus ziemlich verdünnten Lösungen oxalsaurer Strontian (2 SrO , $\text{C}_4 \text{ O}_6 + 5 \text{ aq.}$) als weisses, in Salz-

säure und Salpetersäure leicht, in Ammonsalzen merklich, in Oxalsäure und Essigsäure dagegen nur wenig lösliches Pulver nieder.

6. *Saures chromsaures Kali* fällt Strontiansalzlösungen, selbst concentrirte, nicht, — auch *neutrales chromsaures Kali* bewirkt anfangs keinen Niederschlag; bei längerem Stehen aber scheidet sich bei nicht allzu grosser Verdünnung hellgelber chromsaurer Strontian krystallinisch aus. Derselbe löst sich wenig in Wasser, leicht aber in Salzsäure, Salpetersäure und Chromsäure.

7. Werden in Wasser oder Alkohol lösliche Strontiansalze mit wässerigem *Weingeist* erhitzt und dieser angezündet, so ertheilen sie der Flamme, besonders beim Umrühren, eine sehr intensive carminrothe Färbung.

8. Bringt man ein Strontiansalz in den Schmelzraum der Bunsen'schen *Gasflamme* oder auch in die innere *Weingeistlöthrohrflamme*, so färbt sich die Flamme intensiv roth. Chlorstrontium zeigt die Reaction am deutlichsten, Strontian und kohlenaurer Strontian weniger deutlich, schwefelsaurer Strontian noch schwächer, die Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren nicht oder fast nicht. Man bringt daher die Probe zunächst für sich, dann nach dem Befeuchten mit Salzsäure in die Flamme. Ist schwefelsaurer Strontian zu vermuthen, so setzt man die Probe kurze Zeit der reducirenden Flamme aus (um Schwefelstrontium zu erzeugen), bevor man sie mit Salzsäure befeuchtet. — Durch das *blaue Glas* betrachtet, erscheint die Strontianflamme — am deutlichsten, wenn man die mit Salzsäure befeuchtete Probe in der Flamme verspritzt lässt — purpurfarben bis rosa (Unterschied von Kalk, der hierbei ein schwaches Grüngrau zeigt). Bei Gegenwart von Baryt tritt die Strontianreaction nur beim ersten Einbringen der mit Salzsäure befeuchteten Probe in die Flamme ein. — Das *Strontiumspectrum* ist auf Tafel I. dargestellt. Es enthält viele charakteristische Linien, namentlich die Orangelinie α , die rothen Linien β und γ und die blaue δ . Letztere ist besonders geeignet, Strontian neben Baryt und Kalk zu entdecken.

8. Schwefelsaurer Strontian wird schon bei längerer Digestion mit Lösungen von *kohlensaurem Ammon* oder von *doppelt-kohlensauren Alkalien* vollständig zerlegt, ebenso, und zwar ungleich rascher, beim Kochen mit einer Lösung von 1 *Thl. kohlen-saurem* und 3 *Thln. schwefelsaurem Kali* (wesentlicher Unterschied von schwefelsaurem Baryt).

§. 97.

c. Kalk (Ca O).

1. Der Kalk, sein Hydrat und seine Salze zeigen in den allgemeinen Eigenschaften Aehnlichkeit mit den entsprechenden Baryt- und Strontianverbindungen. Das Kalkhydrat ist in Wasser weit schwerer löslich als das Baryt- und Strontianhydrat, in heissem Wasser löst es sich weniger als in kaltem. — Das Kalkhydrat verliert beim Glühen sein Wasser,

Chlorcalcium und salpetersaurer Kalk sind in absolutem Alkohol löslich, an der Luft zerfliesslich.

2. *Ammon, Kali, kohlensaure Alkalien* und *phosphorsaures Natron* zeigen gegen Kalksalze fast dasselbe Verhalten wie gegen Barytsalze. Frisch gefällter kohlensaurer Kalk (CaO, CO_2) ist voluminös, amorph, — nach einiger Zeit, sogleich beim Erhitzen, sinkt er zusammen und wird krystallinisch. Der frisch gefällte löst sich in Salmiaklösung ziemlich leicht, die Lösung trübt sich aber bald und setzt den grössten Theil des gelösten Salzes krystallinisch ab.

3. *Schwefelsäure* und *schwefelsaures Natron* bewirken in ganz concentrirten Kalklösungen sogleich weisse Niederschläge von schwefelsaurem Kalk ($\text{CaO}, \text{SO}_3, \text{HO} + \text{aq.}$), welche von viel Wasser vollständig aufgenommen werden, und in Säuren noch weit löslicher sind als in Wasser. In einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon löst sich der schwefelsaure Kalk beim Kochen leicht. In weniger concentrirten Kalklösungen entstehen die Niederschläge erst nach längerem Stehen, verdünntere werden nicht gefällt. Gypslösung kann natürlicher Weise keinen Niederschlag bewirken, aber auch eine mit 3 Theilen Wasser vermischte, kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali bringt in Kalklösungen erst nach 12 oder 24 Stunden einen Niederschlag hervor. Sind Kalklösungen so verdünnt, dass Schwefelsäure allein keine Fällung bewirkt, so entsteht sie sogleich oder, bei sehr verdünnten Lösungen, wenigstens nach einiger Zeit, wenn der Lösung Alkohol hinzugesetzt wird.

4. *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt Kalksalze nicht, auch nicht, wenn ein gleiches Volumen Alkohol zugefügt wird.

5. *Oxalsäures Ammon* bewirkt in Kalklösungen einen weissen pulverigen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Sind die Flüssigkeiten irgend concentrirt oder heiss, so entsteht der Niederschlag ($2 \text{ CaO}, \text{C}_4 \text{O}_6 + 2 \text{ aq.}$) sofort, sind sie dagegen sehr verdünnt und kalt, so bildet er sich erst nach einiger Zeit, ist alsdann deutlicher krystallinisch und besteht aus einem Gemenge des obigen Salzes mit $2 \text{ CaO}, \text{C}_4 \text{O}_6 + 6 \text{ aq.}$ — Der oxalsaurer Kalk löst sich leicht in Salz- und Salpetersäure, nicht merklich aber in Essigsäure und Oxalsäure.

6. *Chromsaures Kali*, rothes wie gelbes, fällt Kalksalzlösungen nicht.

7. Lösliche Kalksalze ertheilen, mit wässerigem *Weingeist* erhitzt, der Flamme eine gelbrothe Farbe, welche mit der durch Strontian gefärbten verwechselt werden kann.

8. Kalksalze, in den Schmelzraum der Bunsen'schen *Gasflamme* oder auch in die innere *Weingeistlöthrohrflamme* gebracht, färben dieselbe gelbroth. Chlorcalcium zeigt die Reaction am deutlichsten, schwefelsaurer Kalk erst, nachdem er angefangen hat sich zu zersetzen, auch kohlensaurer am deutlichsten, nachdem die Kohlensäure entwichen ist. Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren färben die Flamme nicht, wohl aber, sofern sie durch Salzsäure zerlegt werden, nach dem Befeuchten damit. Um ihr mehr Einwirkung zu gestatten, schlägt man das Ohr des

Platindrahtes platt, bringt ein wenig der Kalkverbindung darauf, lässt fritten, fügt einen Tropfen Salzsäure zu, der im Ohr hängen bleibt, und schiebt dann in den Schmelzraum. In dem Augenblick, in welchem der wie beim Leidenfrost'schen Phänomen ohne Sieden verdampfende Tropfen verschwindet, tritt die Reaction am deutlichsten ein (Bunsen). Die Kalkfärbung der Flamme erscheint, wenn man die mit Salzsäure befeuchtete Probe verspritzt lässt, durch das *grüne Glas* zeisiggrün, Unterschied von Strontian, der unter gleichen Umständen ein verschwindend schwaches Gelb liefert (Merz). Bei Gegenwart von Baryt tritt die Reaction nur dann ein, wenn man die mit Salzsäure befeuchtete Probe eben in die Flamme bringt. — Das *Kalkspectrum* zeigt Tafel I. Charakteristisch ist namentlich die intensiv grüne Linie β , ferner die intensive Orangelinie α , — nur bei sehr guten Apparaten sichtbar, weil weit weniger lichtstark, ist die indigblaue Linie, rechts von G im Sonnenspectrum.

9. Zu einfach- und zu doppelt-kohlensauren Alkalien sowie zu einer Lösung von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali verhält sich der schwefelsaure Kalk wie der schwefelsaure Strontian.

§. 98.

d. *Magnesia* (Bittererde) (MgO).

1. Das *Magnesium* ist silberweiss, hart, geschmeidig, von 1,74 specif. Gewicht; es schmilzt in mässiger Rothglühhitze und verflüchtigt sich in Weissglühhitze. An der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit blendend weisser Flamme zu *Magnesia*. In trockner Luft behält es seinen Glanz, in feuchter überzieht es sich nach und nach mit *Magnesiahydrat*. Reines Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur durch *Magnesium* nicht zerlegt, in mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuertem aber löst sich das *Magnesium* unter Wasserstoffentwicklung leicht und rasch.

2. Die *Magnesia* und ihr Hydrat sind weisse, weit voluminösere Pulver als die entsprechenden Verbindungen der anderen alkalischen Erden. Sie lösen sich in kaltem wie heissem Wasser kaum. Das *Magnesiahydrat* verliert beim Glühen sein Wasser.

3. Die *Magnesiasalze* sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen schmecken ekelhaft bitter, verändern im neutralen Zustande Pflanzenfarben nicht und werden, mit Ausnahme der schwefelsauren *Magnesia*, beim gelinden Glühen, meist sogar schon beim Abdampfen ihrer Lösungen, zerlegt. In starker Weissglühhitze verliert auch die schwefelsaure *Magnesia* ihre Säure. Die unlöslichen *Magnesiasalze* werden fast sämmtlich von Salzsäure leicht aufgenommen.

4. *Ammon* fällt aus den Lösungen neutraler *Magnesiasalze* einen Theil der *Magnesia* als *Magnesiahydrat* (MgO, HO) in Gestalt eines weissen voluminösen Niederschlages. Der andere Theil der *Magnesia* bleibt, mit dem bei der Zersetzung entstandenen *Ammonsalze* zu einem durch *Ammon* nicht zerlegbaren Doppelsalze verbunden, in Auflösung. Diese Neigung der *Magnesiasalze*, mit *Ammonverbindungen* solche Doppel-

salze zu bilden, bedingt es, dass bei Gegenwart einer genügenden Menge eines neutral reagirenden Ammonsalzes Magnesiasalze durch Ammon nicht gefällt werden, oder, was dasselbe ist, dass Ammon in Magnesialösungen, welche eine hinlängliche Menge freier Säure enthalten, keinen Niederschlag erzeugt, und dass eine durch Ammon in neutraler Lösung erzeugte Fällung durch Zusatz von Chlorammonium wieder verschwindet.

5. *Kali, Natron, Aetzbaryt und Aetzkalk* fallen aus Magnesialösungen Magnesiahydrat. Seine Ausscheidung wird durch Aufkochen sehr begünstigt. Chlorammonium und ähnliche Ammonsalze lösen das gefällte Hydrat, nach dem Auswaschen, wieder auf. Werden sie der Magnesialösung vor dem Zusatz des Fällungsmittels in genügender Menge zugemischt, so entsteht durch wenig Alkali gar kein Niederschlag. Wird aber die Lösung alsdann mit Kaliüberschuss gekocht, so muss er natürlich zum Vorschein kommen, weil ja dadurch die Bedingung seines Gelöstbleibens, das Ammonsalz, zersetzt und entfernt wird.

6. *Kohlensaures Kali* oder *kohlensaures Natron* bewirken in neutralen Magnesialösungen einen weissen Niederschlag von basisch kohlensaurer Magnesia, $4 (\text{Mg O, CO}_2) + \text{Mg O, HO} + 10 \text{ aq.}$ Der fünfte Theil der Kohlensäure des zersetzten kohlensauren Alkalis erhält einen Theil der kohlensauren Magnesia als doppelt-kohlensaures Salz in Lösung. Durch Kochen wird diese Kohlensäure ausgetrieben und ein weiterer Niederschlag $(\text{Mg O, CO}_2 + 3 \text{ aq.})$ erzeugt. Erhitzen der Flüssigkeit beschleunigt daher die Ausscheidung und vermehrt die Menge des Niederschlages. Chlorammonium und ähnliche Ammonsalze verhindern auch diese Fällung und lösen einen schon gebildeten Niederschlag wieder auf.

7. Versetzt man Magnesialösung mit *kohlensaurem Ammon*, so bleibt die Flüssigkeit anfangs stets klar. Beim Stehen aber scheidet sich, wenn die Lösungen concentrirt sind, rascher, — wenn sie verdünnter sind, langsamer, ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher bei geringerem Zusatz von kohlensaurem Ammon kohlensaure Magnesia $(\text{Mg O, CO}_2 + 3 \text{ aq.})$, bei grösserem kohlensaure Ammon-Magnesia $(\text{NH}_4 \text{ O, CO}_2 + \text{Mg O, CO}_2 + 4 \text{ aq.})$ ist. Nur wenn die Lösungen stärker verdünnt sind, bildet sich kein Niederschlag. Zusatz von Ammon wie auch von kohlensaurem Ammon begünstigt die Ausscheidung sehr. Salmiak wirkt ihr entgegen, kann aber bei grösserer Concentration der Lösungen die Bildung des Niederschlages nicht verhindern.

8. *Phosphorsaures Natron* schlägt aus Magnesialösungen, wenn sie nicht zu verdünnt sind, phosphorsaure Magnesia $(2 \text{ Mg O, HO, PO}_5 + 14 \text{ aq.})$ als weisses Pulver nieder. Beim Kochen scheidet sich basisch phosphorsaure Magnesia $(3 \text{ Mg O, PO}_5 + 7 \text{ aq.})$ ab und zwar auch dann, wenn die Lösungen ziemlich verdünnt sind. — Setzt man aber der Magnesialösung vor dem Zusatz des phosphorsauren Natrons Salmiak und Ammon zu, so entsteht, auch wenn dieselbe sehr verdünnt ist, ein weisser, krystallinischer Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Magnesia $(2 \text{ Mg O, NH}_4 \text{ O, PO}_5 + 12 \text{ aq.})$. Seine Abscheidung aus ver-

dünnten Flüssigkeiten wird durch Umrühren derselben mit einem Glasstabe beschleunigt. Ist die Verdünnung so gross, dass kein Niederschlag mehr entsteht, so werden doch nach einiger Zeit die Bahnen, die man an der Wandung des Gefässes beim Umrühren genommen hat, als weisse (durch Salzsäure verschwindende) Striche sichtbar. Wasser und Ammonsalzsolutionen lösen den Niederschlag kaum, — Säuren aber, selbst Essigsäure, leicht auf. In ammonhaltigem Wasser ist er so gut wie unlöslich.

9. *Oxalsaures Ammon* bewirkt in stark verdünnten Lösungen keinen Niederschlag, in weniger verdünnten entsteht zwar anfangs kein Niederschlag, nach längerem Stehen aber bilden sich Krystallrinden von verschiedenen Ammon-Magnesia-Oxalaten. In ganz concentrirten Magnesia-lösungen erzeugt oxalsaures Ammon sehr bald Niederschläge von oxalsaurer Magnesia ($2 \text{ Mg O, C}_2\text{O}_4 + 4 \text{ aq.}$), welche geringe Mengen der oben genannten Doppelsalze enthalten. — Salmiak, mehr noch Salmiak und freies Ammon, wirken der Entstehung dieser Niederschläge entgegen, verhindern sie aber in der Regel nicht ganz.

10. *Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und chromsaures Kali* fällen die Magnesiasalze nicht.

11. Magnesiasalze bewirken keine Flammenfärbung.

§. 99.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Schwerlöslichkeit des Magnesiahydrats, die Leichtlöslichkeit der schwefelsauren Magnesia und die Neigung der Magnesiasalze mit Ammonverbindungen Doppelsalze zu bilden, sind die drei Hauptpunkte, in denen sich die Bittererde von den anderen alkalischen Erden unterscheidet. Um dieselbe in, alle alkalische Erden enthaltenden, Lösungen zu erkennen, entfernen wir immer zuerst die Baryt-, Strontian- und Kalkerde, im Falle sie zugegen sind. Es geschieht dies am bequemsten (weil man die genannten Basen dabei in einer für die weitere Untersuchung geeigneten Verbindungsform erhält) durch kohlen-saures Ammon unter Zusatz von etwas Ammon und von Chlorammonium und unter gelindem Erwärmen. Sind die Lösungen einigermaassen verdünnt, und filtrirt man bald ab, so erhält man kohlen-sauren Baryt, Strontian und Kalk auf dem Filter, während die Magnesia vollständig gelöst bleibt und in das Filtrat übergeht. Da aber Chlorammonium etwas kohlen-sauren Baryt und, wenngleich in weit geringerem Grade, Kalk löst, so finden sich geringe Mengen dieser Basen im Filtrate, ja — wenn überhaupt nur Spuren zugegen waren — können diese gänzlich gelöst geblieben sein. Bei genauen Untersuchungen theile man daher das Filtrat in drei Theile, versetze den einen zur Entdeckung der gelösten Spur Baryt mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, den zweiten mit oxalsau-rem Ammon, um auch die geringe Menge des in die Lösung übergegan-genen Kalks nicht zu übersehen. Veranlassen beide Reagentien — auch nach einiger Zeit — keine Trübung, so prüfe man den dritten Theil mit

phosphorsaurem Natron auf Magnesia. Entsteht dagegen durch eines der Reagentien eine Trübung, so filtrire man den allmählich sich absetzen- den Niederschlag ab, bevor man auf Magnesia prüft, — und entstehen Niederschläge durch beide Reagentien, so vermische man die beiden ersten Proben, filtrire nach einiger Zeit und prüfe das Filtrat. — Dass ein durch oxalsaures Ammon entstandener Niederschlag wirklich oxalsaurer Kalk und nicht etwa oxalsaure Ammonmagnesia ist, lässt sich prüfen, indem man ihn in etwas Salzsäure löst, verdünnte Schwefelsäure und dann Weingeist zusetzt.

Um in dem durch kohlen-saures Ammon entstandenen Niederschlag Baryt, Strontian und Kalk nachzuweisen, löse man denselben in etwas verdünnter Salzsäure. Versetzt man eine kleine Probe dieser Lösung mit Gypssolution, so lässt der sogleich entstehende Niederschlag den Baryt sofort erkennen. Dampft man den Rest der salzsauren Lösung zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, so bleibt das Chlorbaryum (grösstentheils) zurück, während sich Chlorstrontium und Chlorcalcium lösen. Vermischt man die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volum Wasser und einigen Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure, so schlägt sich, wenn man einige Stunden Zeit gönnt, auch der letzte Rest von Baryt als Kieselfluorbaryum nieder. Das weingeistige Filtrat versetzt man mit Schwefelsäure. Strontian und Kalk werden hierdurch ausgefällt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit schwachem Weingeist aus und kocht die schwefelsauren Salze mit einer nicht zu geringen Menge einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Ammon unter Erneuerung des verdampfenden Wassers und unter Zusatz von etwas Ammon, so dass die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt, einige Zeit hindurch. Es bleibt alsdann der schwefelsaure Strontian ungelöst, während der schwefelsaure Kalk sich löst. Nachdem man die Lösung stark verdünnt hat, fällt man daraus den Kalk durch oxalsaures Ammon. — Statt dieses Verfahrens kann man das Gemenge von schwefelsaurem Strontian und schwefelsaurem Kalk auch mit kohlen-saurer Natronlösung kochen. Hierdurch gehen die Sulfate in kohlen-saure Verbindungen über. Löst man diese nach dem Auswaschen in wenig Salpetersäure, verdampft die Lösung zur Trockne, zerreibt den Rückstand und digerirt ihn längere Zeit mit absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether, so löst sich unter Zurücklassung des salpetersauren Strontians der salpetersaure Kalk. Jener lässt sich alsdann leicht weiter untersuchen, indem man seine concentrirte wässrige Lösung mit Gypslösung prüft, während man aus der alkoholischen Lösung des salpetersauren Kalks den Kalk mit verdünnter Schwefelsäure ausfällen kann. Der gefällte schwefelsaure Kalk muss, mit Wasser behandelt, eine Lösung liefern, welche durch oxalsaures Ammon sogleich relativ stark gefällt wird. — Um die alkalischen Erden in ihren phosphorsauren Salzen zu erkennen, werden diese am zweckmässigsten durch Eisenchlorid unter Zusatz von essigsaurem Natron zerlegt (siehe §. 142). — In ihren oxalsäuren Verbindungen erkennt man sie, nachdem man dieselben durch

Glühen in kohlensaure Salze verwandelt hat. — Liegen die schwefelsauren Salze der alkalischen Erden zur Untersuchung vor, so kann man deren Gemenge zuerst mit kleinen Quantitäten siedenden Wassers ausziehen. Die Lösung enthält die ganze Menge der schwefelsauren Magnesia nebst einer geringen Quantität schwefelsauren Kalks. Den Rückstand digerire man, nach H. Rose's Angabe, 12 Stunden lang mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon in der Kälte oder koche ihn 10 Minuten lang mit einer Lösung von 1 Thl. kohlensaurem und 3 Thln. schwefelsaurem Kali, filtrire, wasche aus und behandle sodann mit verdünnter Salzsäure, welche den entstandenen kohlensauren Strontian und Kalk, stets aber auch eine geringe Spur Baryt (Fresenius) auszieht, den unzersetzt gebliebenen schwefelsauren Baryt aber zurücklässt. Letzteren kann man durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zerlegen. Die erhaltenen Lösungen sind nach den obigen Angaben weiter zu prüfen.

Ungleich leichter als auf dem lehrreichen, aber langwierigen — freilich aber auch annähernde Schätzung der relativen Mengen gestattenden — nassen Wege, lassen sich Baryt, Strontian und Kalk durch Flammenfärbung unter Anwendung des Spectralapparates auch dann entdecken, wenn sie alle zusammen vorkommen. Man bringt die Probe je nach der Natur der Säure entweder geradezu oder nach dem Glühen und Befeuchten mit Salzsäure in die Flamme. — Gilt es, sehr kleine Mengen von Baryt und Strontian neben grossen Kalkmengen nachzuweisen, so glüht man einige Gramm der kohlensauren Verbindungen im Platintiegel einige Minuten lang sehr stark über dem Gebläse (wobei kohlensaurer Baryt und Strontian weit leichter kaustisch werden, als dies bei Abwesenheit von kohlensaurem Kalk geschehen würde), kocht das Glühproduct mit wenig Wasser aus, filtrirt, dampft mit Salzsäure zur Trockne und prüft nun diesen Rückstand spectralanalytisch (Engelbach).

§. 100.

Dritte Gruppe.

Häufiger vorkommende Glieder: Thonerde, Chromoxyd.

Seltener vorkommende Glieder: Beryllerde, Thorerde, Zirkonerde, Yttererde, Terbium- und Erbiumoxyd, Oxyde des Cers, Lanthanoxyd, Didymoxyd, Titansäure, Tantalssäure, niobige Säure, Ilmensäure.

Eigenschaften der Gruppe. Die Oxyde der dritten Gruppe sind im reinen Zustande und als Hydrate in Wasser unlöslich. Die Schwefelverbindungen ihrer Metalle können auf nassem Wege nicht dargestellt werden. Schwefelwasserstoff fällt daher die Lösungen nicht, Schwefelammonium fällt aus den Lösungen der Salze, in denen die Oxyde der dritten Gruppe

die Base darstellen*), in gleicher Weise wie Ammon, die Oxydhydrate. Dieses Verhalten zu Schwefelammonium unterscheidet die Oxyde der dritten Gruppe von den vorhergehenden.

Besondere Reactionen der häufiger vorkommenden Oxyde.

§. 101.

a. **Thonerde** (Al_2O_3).

1. Das Aluminium ist ein fast weisses Metall. Es oxydirt sich beim Liegen an der Luft nicht, und in compacten Massen selbst beim Glühen kaum. Es lässt sich feilen und ist sehr dehnbar, sein specif. Gewicht ist nur 2,67. In der hellen Rothglühhitze ist es schmelzbar. Das Aluminium zersetzt Wasser selbst in der Kochhitze nicht. Es löst sich unter Entwicklung von Wasserstoff leicht in Salzsäure, sowie in erwärmter Kalilauge, von Salpetersäure wird es selbst beim Erhitzen nur langsam gelöst.

2. Die Thonerde ist nicht flüchtig und, wie auch ihr Hydrat, farblos. Sie löst sich in verdünnten Säuren langsam und sehr schwierig, in warmer concentrirter Salzsäure leichter. Schmelzendes saures schwefelsaures Kali nimmt sie leicht auf zu einer in Wasser löslichen Masse. Das Hydrat ist im amorphen Zustande leicht, im krystallisirten sehr schwer löslich in Säuren. Nach dem Glühen mit Alkalien wird die Thonerde, oder genauer das entstandene Thonerdealkali, von Säuren leicht aufgenommen.

3. Die Thonerdesalze sind farblos, nicht flüchtig, theils löslich, theils unlöslich. Das wasserfreie Chloraluminium ist fest, blassgelb, krystallinisch, flüchtig. Die löslichen Sauerstoffsalze schmecken süsslich, zusammenziehend, röthen Lackmus und verlieren beim Glühen ihre Säuren. Die unlöslichen werden, mit Ausnahme gewisser natürlich vorkommender Verbindungen, von Salzsäure gelöst. Die in Salzsäure unlöslichen werden durch Glühen mit kohlensaurem Natron-Kali oder saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen. Sie können aber auch zersetzt und gelöst werden, wenn man sie im feingepulverten Zustande mit Salzsäure von 25 Proc. oder mit einer Mischung von 3 Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrat und 1 Gewichtstheil Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren zwei Stunden lang auf 200° bis 210° C. erhitzt (A. Mitscherlich).

4. *Kali* und *Natron* fallen aus den Auflösungen der Thonerdesalze einen voluminösen Niederschlag von alkalihaltigem, meist auch mit basischem Salz gemengtem Thonerdehydrat ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$), welcher sich

*) Die Oxyde der dritten Gruppe können sich fast alle sowohl mit Säuren als mit Basen zu salzartigen Verbindungen vereinigen, z. B. die Thonerde mit Kali zu Thonerde-Kali, mit Schwefelsäure zu schwefelsaurer Thonerde. Sie stehen somit theilweise auf der Grenze zwischen Basen und Säuren. Diejenigen, welche letzteren näher stehen, werden daher, wie es bei den vier letzten Gliedern der Fall, auch schon Säuren genannt.

in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig löst, aus dieser Lösung aber durch Zusatz von Chlorammonium schon in der Kälte, vollständiger beim Erwärmen, wieder niedergeschlagen wird (vergl. §. 53). Ammonsalze verhindern die Fällung durch Kali oder Natron nicht.

5. *Ammon* bewirkt gleichfalls einen Niederschlag von mit basischem Salz gemengtem, ammonhaltigem Thonerdehydrat. Er wird von einem sehr bedeutenden Ueberschuss des Fällungsmittels ebenfalls gelöst, aber schwierig, und zwar um so schwieriger, je mehr Ammonsalze die Thonerdelösung enthält. Kochen begünstigt die Ausfällung, indem dabei das überschüssige Ammon entweicht. Aus diesem Verhalten erklärt sich die vollständige Fällung des Thonerdehydrats aus seiner Lösung in Kali oder Natron durch Zusatz von überschüssigem Chlorammonium und namentlich durch Erhitzen mit demselben.

6. *Kohlensaure Alkalien* fällen basisch kohlensaure Thonerde, im Ueberschuss fixer kohlensaurer Alkalien etwas, im Ueberschuss kohlensauern Ammons in noch geringerem Maasse löslich. Kochen begünstigt die Ausfällung durch letzteres.

7. Digerirt man die Auflösung eines Thonerdesalzes mit fein zertheiltem *kohlensaurem Baryt*, so tritt die Säure des ersteren zum grösseren Theil an den Baryt, die dadurch ausgetriebene Kohlensäure entweicht, die Thonerde aber schlägt sich als mit basischem Thonerdesalz gemengtes Hydrat vollständig nieder, und zwar geschieht dies schon bei kalter Digestion.

NB. Zu 4, 5, 6 u. 7. Gegenwart von Weinsteinsäure, Citronensäure und anderen nichtflüchtigen organischen Säuren verhindert die Fällung der Thonerde als Hydrat oder basisches Salz, wenn sie in irgend erheblicher Menge zugegen sind, völlig, — Anwesenheit von Zucker und ähnlichen organischen Substanzen beeinträchtigt die Vollständigkeit der Fällung.

8. *Phosphorsaures Natron* fällt aus den Auflösungen der Thonerdesalze phosphorsaure Thonerde ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$). Der voluminöse, weisse Niederschlag löst sich leicht in Kali- oder Natronlauge, aber nicht in Ammon; Chlorammonium fällt ihn daher aus den Lösungen in Kali- oder Natronlauge. — Der Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure, aber nicht in Essigsäure (Unterschied von Thonerdehydrat), essigsaures Natron fällt ihn daher aus seiner Auflösung in Salzsäure, wenn diese nicht zu sehr vorherrscht. — Weinsteinsäure, Zucker etc. hindern die Fällung der phosphorsauren Thonerde nicht, wohl aber Citronensäure (Grothe).

9. *Oxalsäure* und deren Salze fällen die Lösungen der Thonerdesalze nicht.

10. *Schwefelsaures Kali* zu ganz concentrirten Thonerdesalzlösungen gesetzt, veranlasst, dass sich allmählich schwefelsaures Thonerde-Kali ($\text{Alaun}, \text{KO}, \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 24\text{aq.}$) in Krystallen oder als Krystallpulver abscheidet.

11. Wird Thonerde oder eine Verbindung derselben auf Kohle vor dem Löthrohre geglüht, alsdann mit etwas *salpetersaurer Kobaltlösung* befeuchtet und von Neuem stark geglüht, so erhält man eine ungeschmolzene, tief himmelblaue Masse, eine Verbindung der beiden Oxyde. Die Farbe tritt erst beim Erkalten deutlich hervor. Bei Kerzenlicht erscheint sie violett. Die Reaction ist nur dann einigermaassen entscheidend, wenn die Thonerdeverbindung ziemlich frei von anderen Oxyden und wenn sie unschmelzbar oder schwer schmelzbar ist, vollständig entscheidend ist sie nie, weil es nicht nur leicht schmelzbare, sondern auch einige schwer oder nicht schmelzbare thonerdefreie Verbindungen (z. B. die neutralen Phosphate der alkalischen Erden) gibt, welche mit Kobaltlösung geglüht blau werden können.

§. 102.

b. Chromoxyd (Cr_2O_3).

1. Das Chromoxyd ist ein grünes, sein Hydrat ein bläulich graugrünes Pulver. Dieses löst sich in Säuren leicht, das nicht geglühte Oxyd schwieriger, das geglühte Oxyd fast nicht.

2. Die Chromoxydsalze haben eine grüne oder violette Farbe. Manche derselben lösen sich in Wasser, die meisten in Salzsäure. Die Lösungen zeigen entweder eine schön grüne oder eine dunkelviolette Farbe, welche letztere jedoch beim Erhitzen in die grüne übergeht. Die Chromoxydsalze, welche flüchtige Säuren enthalten, verlieren diese beim Glühen; die in Wasser löslichen Salze röthen Lackmus. Wasserfreies Chromchlorid ist krystallinisch, schwer flüchtig, violett, nicht löslich in Wasser und Säuren.

3. *Kali* und *Natron* bewirken in den grünen wie in den violetten Lösungen der Chromoxydsalze einen bläulich grünen Niederschlag von Chromoxydhydrat, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit löst. Wird diese Lösung anhaltend gekocht, so scheidet sich der Niederschlag wieder vollständig ab, so dass die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Wird die alkalische Lösung mit Chlorammonium versetzt, so wird das gelöste Chromoxydhydrat ebenfalls wieder gefällt. Erhitzen begünstigt die vollständige Abscheidung.

4. *Ammon* fällt aus den grünen Lösungen der Chromoxydsalze graugrünes, in Säuren mit grüner Farbe lösliches, aus den violetten Lösungen graublaues, in Säuren mit violetter Farbe lösliches Chromoxydhydrat. Auf Zusammensetzung und Farbe dieser Hydrate üben auch andere Umstände (Concentration, Art des Ammonzusatzes etc.) Einfluss aus. In überschüssigem Ammon lösen sich die Hydrate in der Kälte in geringer Menge zu einer pfirsichblüthrothen Flüssigkeit auf; wird aber die Lösung nach dem Zusatz von überschüssigem Ammon erwärmt, so ist die Fällung vollständig.

5. *Kohlensaure Alkalien* fällen basisch-kohlensaures Chromoxyd, welches sich in einem grossen Ueberschuss der Fällungsmittel löst.

6. *Kohlensaurer Baryt* fällt aus Chromoxydlösungen alles Chromoxyd als mit basischem Salz gemengtes grünliches Hydrat. Die Abscheidung erfolgt schon in der Kälte, ist aber erst nach längerer Digestion vollständig.

NB. Zu 3., 4., 5., 6. Die Fällbarkeit des Chromoxyds durch Ammon wird bei violetten wie grünen Chromoxydlösungen durch Weinstein-säure, Citronensäure, Zucker, auch durch Oxalsäure mehr oder weniger beeinträchtigt, bei längerem Stehen lösen sich nicht selten die erst entstandenen Niederschläge wieder vollständig zu rothen Flüssigkeiten; — die Fällbarkeit durch kohlensaures Natron wird durch die genannten Säuren meist gänzlich gehindert; — die Fällung durch kohlensauren Baryt bleibt bei Anwesenheit der genannten Säuren unvollständig.

7. Versetzt man die Auflösung des Chromoxyds in Kali oder Natronlauge mit etwas überschüssigem braunem *Bleihyperoxyd* und kocht kurze Zeit, so wird das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Man erhält daher beim Filtriren eine gelbe Flüssigkeit, eine Auflösung von chromsaurem Bleioxyd in Kali- oder Natronlauge. Beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich jenes als gelber Niederschlag ab (Chancel). Sehr kleine Spuren von Chromsäure weist man in dieser Flüssigkeit noch sicherer nach, indem man sie mit Salzsäure ansäuert und mit Wasserstoffhyperoxyd und Aether zusammenbringt, vergl. Chromsäure (§. 138).

8. Wird Chromoxyd oder eine Verbindung desselben mit *salpetersaurem* und *kohlensaurem Natron*, oder besser noch mit *chlorsaurem Kali* und *kohlensaurem Natron* zusammengeschmolzen, so geht das Chromoxyd in Chromsäure über; man erhält daher gelbes, in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösliches chromsaures Natron. Die Reactionen der Chromsäure siehe §. 138.

9. *Phosphorsalz* löst Chromoxyd und seine Salze sowohl in der Oxydations- als auch in der Reductionsflamme zu klaren, schwach gelbgrünen Gläsern auf, deren Farbe beim Erkalten ins Smaragdgrüne übergeht. Borax verhält sich ähnlich. Man bedient sich der Bunsen'schen Gasflamme (§. 16) oder der Löthrohrflamme.

§. 103.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Löslichkeit des Hydrats der Thonerde in Kali- und Natronlauge und die Fällbarkeit desselben aus der alkalischen Lösung durch Chlorammonium bieten ein sicheres Erkennungsmittel für die Thonerde, wenn kein Chromoxyd zugegen ist. Ist dieses daher vorhanden, was entweder schon die Farbe der Lösung oder die Reaction mit Phosphorsalz zu erkennen gibt, so muss es abgeschieden werden, bevor man auf Thonerde prüfen kann. Diese Abscheidung geschieht am vollständigsten, wenn 1 Thl. der gemengten Oxyde

mit 2 Thln. kohlsaurem und 2 Thln. chlorsaurem Kali geschmolzen wird, was in einem Platintiegel geschehen kann. Kocht man die gelbe Masse mit Wasser, so bleibt ein Theil der Thonerde zurück, während sich alles Chrom als chromsaures Alkali und der Rest der Thonerde als Thonerde-Alkali löst. Säuert man die Lösung mit Salpetersäure an, so wird sie rothgelb, fügt man alsdann Ammon zu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch geworden, so scheidet sich der Rest der Thonerde aus.

Die Ausscheidung des Chromoxyds durch Kochen seiner Lösung in Kali- oder Natronlauge ist ebenfalls, wenn das Kochen lange genug fortgesetzt wird, hinlänglich genau, sie gibt aber nichtsdestoweniger (wenn nur wenig Chromoxyd zugegen, oder organische Materien, wenn auch nur in geringer Menge, vorhanden sind) häufig zu Täuschungen Anlass. Ich mache zugleich darauf aufmerksam, dass die Löslichkeit des Chromoxydhydrates in überschüssiger kalter Kali- oder Natronlauge durch die Anwesenheit anderer Oxyde (Mangan-, Nickel-, Kobaltoxydul und namentlich Eisenoxyd) sehr beeinträchtigt, ja bei starkem Vorwalten der fremden Oxyde ganz aufgehoben wird. — Wohl zu beachten ist endlich noch der die Fällung der Thonerde und des Chromoxyds durch Ammon, kohlsaures Natron etc. hindernde oder beeinträchtigende Einfluss, den — wie oben erwähnt — nichtflüchtige organische Säuren, Zucker etc., ausüben. Sind daher organische Substanzen zugegen, so geht man immer am sichersten, wenn man glüht, den Rückstand mit kohlsaurem Natron und chlorsaurem Kali schmelzt und dann verfährt wie zuvor angegeben.

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Oxyde der dritten Gruppe.

§. 104.

1. **Beryllerde** (Be_2O_3). Vorkommen selten, als kieselsaure Beryllerde im Phenakit, neben anderen kieselsauren Salzen im Beryll, Euklas und einigen anderen seltenen Mineralien. Weisses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver. Nach dem Glühen in Säuren langsam aber vollständig löslich, leicht löslich nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali; das Hydrat löst sich in Säuren leicht. Die Verbindungen haben grosse Aehnlichkeit mit den Thonerdeverbindungen, die löslichen Salze schmecken süß und herb, reagiren sauer; die in der Natur vorkommenden Beryll-Silicate werden beim Schmelzen mit 4 Thln. kohlsaurem Natronkali vollkommen aufgeschlossen. — *Kali, Natron, Ammon und Schwefelammonium* fällen aus den Salzlösungen weisses, flockiges Hydrat. Dasselbe löst sich nicht in Ammon, leicht in Kali- und Natronlauge, daraus durch Salmiak fällbar; die concentrirten alkalischen Lösungen bleiben beim Kochen klar, die verdünnten setzen bei längerem Kochen alle Beryllerde ab (Unterschied von Thonerde). — Bei fortgesetztem Kochen mit *Salmiak* löst sich frisch gefälltes Hydrat unter Austreibung von Ammoniak als Chlorberyllium (Unterschied von Thonerde). *Kohlensaure Alkalien* fällen weisse kohlsaure Beryllerde; dieselbe löst sich in einem grossen Ueberschuss der fixen kohlsauren Alkalien, in einem weit geringeren von kohlsaurem Ammon (besonders charakteristischer Unterschied von Thonerde). Beim Sieden dieser Lösungen scheidet sich basisch kohlsaure Beryllerde aus, und zwar leicht und vollständig aus der in kohlsaurem Ammon, nur beim Verdünnen und unvollständig aus der in fixen kohlsauren Alkalien. *Kohlensaurer Baryt* fällt bei

kalter Digestion theilweise, nur beim Sieden vollständig. — *Oxalsäure* und *oxalsäure Salze* fallen nicht (Unterschied von Thonerde, Zirkonerde, Yttererde, Erbin- und Terbin-Erde, Ceroxydul, Lanthan- und Didymoxyd). Mit 2 Thln. Fluorwasserstoff-Fluorkalium geschmolzen liefert Beryllerde eine Schmelze, welche sich in mit Flusssäure angesäuertem Wasser löst (Trennungsmittel von Thonerde, welche gleich behandelt als Fluor-Aluminium-Fluorkalium zurückbleibt). Mit *salpetersaurer Kobaltoxydullösung* befeuchtet und geglüht, liefern die Beryllverbindungen graue Massen.

2. **Thorerde** (ThO). Vorkommen in Thorit, Monacit, sehr selten. Weiss, so lange heiss stark gelb, geglüht nur beim Erhitzen mit einer Mischung von 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser, nicht in anderen Säuren, löslich, auch nicht nach dem Schmelzen mit Alkalien. Beim Abdampfen mit Salzsäure oder Salpetersäure dagegen bilden sich die entsprechenden Salze in Form firnissartiger Verbindungen, welche in Wasser leicht und klar löslich sind. Salzsäure und Salpetersäure fallen daraus salzsaure oder salpetersaure Verbindungen, — selbst Schwefelsäure kann unter Umständen einen Niederschlag darin bewirken (Bahr). Das Hydrat löst sich feucht leicht, getrocknet schwer in Säuren. Chlorthorium ist nicht flüchtig. — Der Thorit (kieselsaure Thorerde) wird durch mässig concentrirte Schwefelsäure wie durch concentrirte Salzsäure zersetzt. — *Kali*, *Ammon*, *Schwefelammonium* fallen aus den Salzlösungen weisses Hydrat, im Ueberschuss — auch des Kalis — (Unterschied von Thonerde und Beryllerde) unlöslich. — *Kohlensaures Kali* und *kohlensaures Ammon* fallen basisch kohlensaures Salz, im Ueberschuss der Fällungsmittel, wenn concentrirt, leicht, wenn verdünnt, schwer löslich (Unterschied von Thonerde). Die Lösung in kohlensaurem Ammon scheidet schon bei 50°C . wieder basisches Salz ab. — *Kohlensaurer Baryt* fällt die Thorerde vollständig aus. — *Fluorwasserstoffsäure* fällt anfangs gelatinös, bald aber pulverig erscheinendes Fluorthorium. Dasselbe ist in Wasser und Fluorwasserstoffsäure unlöslich (Unterschied von Thonerde, Beryllerde, Zirkonerde, Titansäure). — *Oxalsäure* fällt weiss (Unterschied von Thon- und Beryllerde), der Niederschlag löst sich in Oxalsäure und auch in verdünnten Mineralsäuren nicht, wohl aber in einer freie Essigsäure enthaltenden Lösung von essigsaurem Ammon (Unterschied von Yttererde und Ceroxydul). — Eine concentrirte Lösung von *schwefelsaurem Kali* fällt langsam, aber vollständig (Unterschied von Thon- und Beryllerde). Der Niederschlag — schwefelsaures Thorerde-Kali — löst sich nicht in einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali, langsam und schwer in kaltem wie heissem Wasser, aber leicht bei Zusatz von etwas Salzsäure. Aus einer Lösung von neutraler schwefelsaurer Thorerde in kaltem Wasser scheidet sich dieselbe beim Erhitzen in Gestalt eines schweren, weissen, käsigen Niederschlages aus (Unterschied von Thonerde und Beryllerde). Der Niederschlag löst sich wieder in kaltem Wasser (Unterschied von Titansäure). *Unterschwefligsaures Natron* schlägt aus neutralen oder schwach sauren Lösungen beim Kochen mit Schwefel gemengte unterschwefligsaure Thorerde nieder, doch ist die Fällung nicht ganz vollständig (Unterschied von Ytter-, Erbin- und Terbinerde wie von Didymoxyd).

3. **Zirkonerde** (ZrO_2). Im Zirkon und einigen anderen seltenen Mineralien. Weisses Pulver, in Salzsäure unlöslich, nach längerem Erhitzen mit einer Mischung von 2 Schwefelsäurehydrat und 1 Wasser bei Wasserzusatz löslich. Das Hydrat gleicht dem Thonerdehydrat, kalt gefällt und noch feucht löst es sich leicht, heiss gefällt oder getrocknet schwer in Salzsäure. Die in Wasser löslichen Salze röthen Lackmus, die in der Natur vorkommenden Zirkonsilicate sind durch kohlensaures Natron aufschliessbar. Man schmelzt sie fein geschlämmt mit 4 Thln. desselben bei hoher Temperatur. Die Schmelze gibt an Wasser kieselsaures Natron ab, sandiges Zirkonerde-Natron bleibt zurück. Dasselbe wird, nach dem Auswaschen, in Salzsäure gelöst. Besonders leicht lässt sich der Zirkon auch durch Schmelzen mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium in Rothglühhitze zersetzen. Man erhält Fluorsiliciumkalium und Fluorzirkoniumkalium. — *Kali*, *Natron*, *Ammon* und *Schwefelammonium* fallen aus den Salzlösungen flockiges Hydrat, im Ueberschuss der Fällungsmittel, auch des Kalis

und Natrons (Unterschied von Thonerde und Beryllerde), unlöslich; auch von kochender Salmiaklösung wird dasselbe nicht gelöst (Unterschied von Beryllerde). *Kohlensaures Kali*, *Natron* und *Ammon* fällen kohlensaure Zirkonerde als flockigen Niederschlag. Er löst sich in einem grösseren Ueberschuss von kohlensaurem Kali, leichter in doppelt-kohlensaurem Kali, am leichtesten in kohlensaurem Ammon (Unterschied von Thonerde), aus dieser Lösung beim Sieden wieder niederfallend. — *Oxalsäure* fällt voluminöse oxalsäure Zirkonerde (Unterschied von Thon- und Beryllerde), nicht löslich in Oxalsäure, löslich in Salzsäure (Unterschied von Thonerde). Eine concentrirte Lösung von *schwefelsaurem Kali* liefert bald einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Zirkonerde-Kali (Unterschied von Thon- und Beryllerde), der — kalt gefällt — in viel Salzsäure löslich, heiss gefällt in Wasser und Salzsäure fast ganz unlöslich ist (Unterschied von Thonerde und Ceroxydul). Schwefelsäure Zirkonerde ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich (Unterschied von Thonerde). — *Kohlensaurer Baryt* fällt nicht vollständig, auch nicht beim Kochen. — *Fluorwasserstoffsäure* fällt nicht (Unterschied von Thor- und Yttererde), *unterschwefligsaures Natron* fällt (Unterschied von Yttererde, Terbium- und Erbiumoxyd, wie von Didym). Säuert man die Lösungen der Zirkonerdesalze mit Salzsäure oder Schwefelsäure schwach an, taucht *Curcumapapier* ein und trocknet, so färbt sich dasselbe rothbraun (Unterschied von Thonerde).

4. **Yttererde (YO).** Im Gadolinit, Orthit, Yttrotantalit, selten. — Die gelühte Erde löst sich leicht in Salzsäure (Unterschied von Zirkon- und Thonerde). Sie ist, wenn rein, schwach gelblich-weiss, — wenn Erbium- und Terbiumoxyd enthaltend, bräunlich-gelb, wenn Didym enthaltend hell-chokoladefarben. Das Hydrat ist kleisterartig weiss, ohne Stich ins Röthliche, zieht Kohlensäure an, löst sich, frisch gefällt, in kochender Salmiaklösung (Unterschied von Thon- und Zirkonerde). Die krystallisirten wasserhaltigen Salze sind lichtrosenroth, die entwässerten weiss, von süssem, zusammenziehendem Geschmack. Wasserfreies Chloryttrium ist nicht flüchtig (Unterschied von Thon-, Beryll-, Zirkonerde). — *Kali* fällt weisses, in Kaliüberschuss unlösliches Hydrat (Unterschied von Thon- und Beryllerde). *Ammon* und *Schwefelammonium* zeigen gleiches Verhalten. Wenig Salmiak hindert die Fällung durch letztere nicht, wohl aber ein grosser Ueberschuss. — *Kohlensaure Alkalien* fällen weiss. Der Niederschlag löst sich in kohlensaurem Kali schwer, in doppelt-kohlensaurem Kali und in kohlensaurem Ammon leichter (aber lange nicht so leicht als der Beryllniederschlag). Die Lösung des reinen Hydrats in kohlensaurem Ammon scheidet beim Kochen alle Yttererde ab, ist aber gleichzeitig Salmiak zugegen, so wird dieser bei weiterem Erhitzen unter Ammoniakabscheidung zersetzt und die Yttererde löst sich wieder als Chloryttrium. Aus gesättigten Lösungen von kohlensaurer Yttererde in kohlensaurem Ammon scheidet sich leicht kohlensaures Yttererdeammon ab, was zu beachten. — *Oxalsäure* fällt weiss (Unterschied von Thon- und Beryllerde). Der Niederschlag löst sich nicht in Oxalsäure, schwer in verdünnter Salzsäure, wird beim Kochen mit oxalsaurem Ammon partiell gelöst. — *Schwefelsaures Kali* fällt schwefelsaures Yttererdekali. Der Niederschlag löst sich, auch wenn heiss gefällt, in viel Wasser, wenn auch langsam (Unterschied von Zirkonerde), beim Erhitzen scheidet sich Sulfat aus; er löst sich leichter in einer Lösung von schwefelsaurem Kali (Unterschied von Thonerde, Ceroxydul und Didymoxyd), noch leichter in Ammonsalzlösung. — *Kohlensaurer Baryt* fällt nicht, auch nicht beim Kochen (Unterschied von Beryllerde, Thonerde, Ceroxyd, Didymoxyd). — *Curcuma* wird durch die angesäuerten Salzlösungen nicht verändert (Unterschied von Zirkonerde). *Weinsteinsäure* hindert die Ausfällung durch Alkalien nicht (charakteristischer Unterschied von Thon-, Beryll-, Thor-, Zirkonerde). Der Niederschlag ist weinsteinsäure Yttererde. Die Fällung erfolgt oft erst nach einiger Zeit, ist aber vollständig. — *Unterschwefligsaures Natron* fällt nicht (Unterschied von Thonerde, Thonerde, Zirkonerde, Titansäure). — *Fluorwasserstoff* fällt (Unterschied von Thonerde, Beryllerde, Zirkonerde, Titansäure), der Niederschlag ist ge-

latinös, unlöslich in Wasser und Fluorwasserstoff; ungeglüht löst er sich in Mineralsäuren, geglüht wird er nur von concentrirter Schwefelsäure zersetzt. — Eine kalt gesättigte Lösung des *Sulfats trübt sich bei 30 bis 40°*, beim Sieden wird fast alles Salz ausgeschieden. — Mit *Borax* oder *Phosphorsalz* gibt die Yttererde in innerer wie äusserer Flamme klare, heiss wie kalt farblose Perlen (Unterschied von Ceroydul und Didymoxyd).

5. **Terbiumoxyd** (TrO) und 6. **Erbiumoxyd** (ErO *)). Diese Oxyde begleiten in der Regel die Yttererde. Aus einer Lösung, welche die drei Basen enthält, fällt bei allmählichem Zusatz von Ammon zuerst das Erbiumoxyd, dann das Terbiumoxyd, zuletzt die Yttererde (*Mosander*). *Delafontaine* schied das Erbin durch sehr häufig wiederholte fractionirte Fällung mit zweifach-oxalsaurem Kali und Reinigung des durch Glühen erhaltenen Oxydgemenges ab, welches Erbinoxid in grösster, Terbinnoxid in geringerer, Yttererde in geringster Menge enthielt. Die salpetersaure Lösung des Gemenges, mit schwefelsaurem Kali heiss gesättigt, scheidet schwefelsaures Erbinoxid-Kali aus, welches zwar in heissem Wasser, aber nicht in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali löslich ist (*Ann. d. Chem. u. Pharm.* 134. 104). Nach Abscheidung desselben lässt sich Terbin- und Yttererde auf Grund der Thatsache trennen, dass das oxalsäure Terbinoxydkali in verdünnter Schwefelsäure schwerer löslich ist als das oxalsäure Yttererdekali (*Ann. d. Chem. u. Pharm.* 135. 188).

Das Erbiumoxyd (Erbin) ist, durch Glühen des Hydrats oder Nitrates erhalten, dunkelgelb, oft ins Orangefarbene ziehend, schwer, — durch Glühen des Oxalates erhalten, blassgelb, feinpulverig. Durch längeres Glühen in geschlossenem Gefässe wird es unter Verlust einer kleinen Menge Sauerstoff weiss. In starken Säuren langsam unter Entwicklung von etwas Sauerstoff löslich. — Das Hydrat, heiss durch überschüssiges Alkali gefällt, ist weiss, gallertartig, zieht an der Luft Kohlensäure an; es zersetzt Ammonsalze in der Hitze, löst sich leicht in verdünnten Säuren; die Salze sind rosenroth. — Basisch salpetersaure Erbinerde ist dunkelgelb (Unterschied von Didymoxyd). Erbinerde gibt mit *Borax* und *Phosphorsalz* in der Hitze und Kälte klare und farblose Perlen (Unterschied von Ceroydul und Didymoxyd). *Unterschwefligsaures Natron* fällt Erbinerdelösungen nicht. Eine kalt gesättigte Lösung von *zweifach-oxalsaurem Kali* gibt mit Erbinerdelösungen nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag. — Erbinerdelösungen liefern, zwischen eine leuchtende Flamme und den Spalt des Spectralapparates gebracht, gewöhnlich fünf, wenn syrupdick acht Absorptionsstreifen (*Delafontaine*, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 135. 191).

Das Terbiumoxyd (Terbin) ist gelb, auch nach starkem Glühen in Säuren löslich, das Hydrat ist ein weisser gallertartiger Niederschlag, bleibt auch beim Trocknen weiss. Das Terbin ist eine starke Base, treibt Ammoniak aus Ammonsalzen schon in der Kälte, leicht beim Erhitzen aus. Die Terbinsalze sind dunkler gefärbt als die Erbinsalze. — Die Lösung des salpetersauren Terbins ist rosenroth, concentrirt dunkler, aber ohne Stich ins Violette (Unterschied von Didymoxyd). Zu schmelzendem *Borax* und *Phosphorsalz*, zu *unterschwefligsaurem Natron* und zu *zweifach-oxalsaurem Kali* verhält sich Terbin wie Erbin. Die Terbinsalzlösungen zeigen, wenn nicht zu verdünnt, drei Absorptionsstreifen (*Delafontaine*, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 135. 195).

7. **Oxyde des Cers.** Das Cer kommt selten, als Oxydul, im Cerit, Orthit etc. vor. Es bildet drei Oxyde, das Oxydul (CeO), das Oxyd (Ce_2O_3) und das Hyperoxyd (CeO_2), welche unter einander Verbindungen einzugehen vermögen. Das Oxydulhydrat ist weiss, wird an der Luft durch Sauerstoffaufnahme gelb, geht beim Glühen an der Luft in orangerothes oder rothes Oxyd über (Unterschied von

*) Popp hält diese Oxyde nur für Gemenge von Yttererde mit Cer- und Didymoxyd, *Delafontaine* aber vertheidigt die Angabe *Mosander's*, wonach es Oxyde besonderer Metalle sind (*Ann. d. Chem. u. Pharm.* 131. 182; 134. 113; 135. 188).

den früher beschriebenen Erden). Das Ceroxydulhydrat löst sich leicht in Säuren, das gegläutete Ceroxyd löst sich, wenn Lanthan- und Didymoxyd enthaltend — leicht unter Chlorentwicklung in Salzsäure, wenn rein löst es sich kaum in kochender Salzsäure, wohl aber bei Zusatz von etwas Alkohol (Unterschied von Thor- und Zirkonerde), die Lösungen enthalten Chlorür. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Ceroxyd, wenn auch schwierig, von Salpetersäure wird es fast nicht angegriffen. Das aus dem Oxalat abgeschiedene Ceroxyd gibt mit Salpetersäure eingedampft ein basisches Salz, welches mit Wasser eine Emulsion liefert, auch in sehr viel Wasser nur unvollständig löslich (Unterschied von Thorerde). Die Ceroxydsalze sind farblos, zuweilen mit einem Stich ins Amethystrothe, die löslichen röthen Lackmus. Cerchlorür ist nicht flüchtig (Unterschied von Thon-, Beryll- und Zirkonerde). Das Sulfat lässt beim Lösen in kochendem Wasser Salz niederfallen. — Der Cerit (wasserhaltiges kieselbares Ceroxydul (CeO , LaO , DiO)₂, $\text{SiO}_2 + 2\text{aq.}$) löst sich nicht in Königswasser, er wird aber beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron zersetzt; auch concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn. — *Kali* fällt weisses Hydrat, dasselbe wird an der Luft gelb. Es löst sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels (Unterschied von Thon- und Beryllerde). — *Ammon* fällt basisches, im Ueberschuss unlösliches Salz. — *Kohlensaure Alkalien* fallen weiss. Der Niederschlag löst sich wenig im Ueberschuss des kohlensauren Kalis, etwas leichter in kohlensaurem Ammon. — *Oxalsäure* fällt weiss, vollständig, auch aus mässig sauren Lösungen (Unterschied von Thon- und Beryllerde). Der Niederschlag löst sich nicht in Oxalsäure, aber in sehr viel Salzsäure. — Eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem *Kali* fällt, auch aus etwas sauren Lösungen, weisses schwefelsaures Ceroxydul-Kali (Unterschied von Thon- und Beryllerde), schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser (Bahr), gar nicht in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali löslich (Unterschied von Yttererde). Durch Kochen mit viel Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden, lässt sich der Niederschlag lösen. — *Kohlensaurer Baryt* fällt nicht rasch, aber bei langer Einwirkung vollständig. — *Weinsteinsäure* hindert die Fällung durch Ammon (Unterschied von Yttererde), aber nicht die durch Kali. — *Unterschwefligsaures Natron* fällt beim Kochen mit sehr concentrirten Lösungen nicht. Der niederfallende Schwefel reiss nur geringe Mengen des Salzes mit nieder. — Leitet man in eine mit essigsaurem Natron versetzte nicht zu saure Ceroxydullösung *Chlor* oder fügt man *unterchlorigsaures Natron* zu, so schlägt sich alles Cer (frei von Didym und Lanthan) als hellgelbes Cersuperoxyd nieder (Popp). — Löst man ein Ceroxydulsalz in Salpetersäure unter Zufügen eines gleichen Volums Wasser, fügt eine geringe Menge Bleihyperoxyd zu und kocht einige Minuten, so färbt sich die Lösung, auch wenn nur geringe Mengen Cer zugegen, gelb. Verdampft man diese Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand bis zum Entweichen eines Theiles der Säure, so löst mit Salpetersäure angesäuertes Wasser kein Cer (wohl aber demselben etwa beigemengtes Didym- und Lanthanoxyd) (Gibbs).

Ceroxydlösungen werden durch *kohlensauren Baryt* schon in der Kälte gefällt, — *unterschwefligsaures Natron* fällt eine Lösung von salpetersaurem Ceroxyd. — *Borax* und *Phosphorsalz* lösen Ceroxyde in der äusseren Flamme zu rothgelben Perlen (Unterschied von den früher besprochenen Erden), die Färbung vermindert sich — oft bis zum Verschwinden — beim Erkalten. In der inneren Flamme erhält man farblose Perlen.

8. **Lanthanoxyd.** Begleitet in der Regel das Ceroxydul. Es ist weiss, beim Glühen an der Luft unveränderlich (Unterschied von Ceroxydul), verwandelt sich in Berührung mit kaltem Wasser langsam, mit heissem rasch in milchweisses Hydrat. Oxyd wie Oxydhydrat bläuen geröthetes Lackmuspapier, lösen sich in siedender Salmiaklösung, desgleichen in verdünnten Säuren. Das Lanthanoxyd steht somit der Magnesia nahe. Die Salze sind farblos, die gesättigte Lösung des schwefelsauren Lanthanoxys in kaltem Wasser scheidet schon bei 30° C. einen Theil des

Salzes ab (Unterschied von Ceroxydul). *Schwefelsaures Kali*, *Oxalsäure*, *kohlensaurer Baryt* liefern die beim Ceroxydul erwähnten Reactionen. — *Kali* fällt im Ueberschuss unlösliches, an der Luft sich nicht bräunendes Hydrat. — *Ammon* fällt basische Salze, welche beim Auswaschen milchig durchs Filter gehen. — Der durch kohlensaures Ammon entstehende Niederschlag löst sich gar nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels (Unterschied von CeO). Uebersättigt man eine kalte verdünnte Lösung von essigsaurem Lanthanoxyd mit Ammon, wäscht den schleimigen Niederschlag mehrmals mit kaltem Wasser und fügt etwas gepulvertes *Jod* hinzu, so entsteht eine allmählich die ganze Masse durchdringende Blaufärbung (charakteristischer Unterschied des Lanthans von den anderen Erden).

9. *Didymoxyd*. Begleitet mit dem Lanthanoxyd das Ceroxydul. Nach starkem Glühen weiss, mit Salpetersäure befeuchtet und schwach geglüht dunkelbraun, bei starkem Glühen wieder weiss. Verwandelt sich, mit Wasser in Berührung, langsam in Hydrat, zieht rasch Kohlensäure an, reagirt nicht alkalisch, löst sich leicht in Säuren. Die concentrirten Lösungen haben röthliche oder schwachviolette Farbe. Das salpetersaure Didymoxyd geht beim Erhitzen zunächst in ein basisches Salz ($4 \text{ DiO}, \text{NO}_3 + 5 \text{ aq.}$) über (Unterschied von Lanthan), welches in der Hitze wie in der Kälte grau ist (Unterschied von Erbin). Das Chlordidym ist nicht flüchtig. Die gesättigte Lösung des schwefelsauren Salzes scheidet, nicht bei 30°C ., wohl aber beim Kochen Salz ab. *Kali* fällt im Ueberschuss unlösliches, an der Luft sich nicht veränderndes Hydrat. — *Ammon* fällt basisches Salz, nicht in Ammon, aber etwas in Chlorammonium löslich. — *Kohlensaure Alkalien* fallen reichlich, der Niederschlag löst sich nicht im Ueberschuss, auch nicht des kohlensauren Ammons (Unterschied von Ceroxydul), aber etwas in concentrirter Salmiaklösung. — *Oxalsäure* fällt fast vollständig, der Niederschlag löst sich schwer in kalter Salzsäure, wohl aber beim Erhitzen. — *Kohlensaurer Baryt* fällt das Didymoxyd aus seinen Lösungen langsam (langsamer als Ceroxydul und Lanthanoxyd) und nie vollständig. Eine concentrirte Lösung von *schwefelsaurem Kali* fällt Didymlösungen langsamer und weniger vollständig als Ceroxydullösungen. Der Niederschlag löst sich nicht in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali, auch nicht in Wasser (Delafontaine), wohl aber — wenn auch schwer — in heisser Salzsäure. — *Unterschwefligsaures Natron* fällt Didymlösungen nicht. — Mit *Borax* liefert Didymoxyd in beiden Flammen ein fast farbloses, nur bei grösseren Mengen schwach amethystrothes Glas. — *Phosphorsalz* löst in der Reductionsflamme zur amethystrothen, ins Violette spielenden Perle, mit *Soda* in der äusseren Flamme erhält man eine grauweiße Masse (Unterschied von Mangan). Eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Didymoxyd zeigt zwei Absorptionsstreifen im continuirlichen Spectrum (Gladstone), in concentrirter Lösung zeigt es sieben (Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 85. 395, — Delafontaine, Ann. d. Chem. u. Pharm. 135. 195); bei sehr concentrirten Lösungen kann man noch zwei bis drei sehr schwache Linien sehen (Delafontaine).

Zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym kann man sich einer der folgenden Methoden bedienen: a. Man neutralisirt die Lösung der drei Basen, wenn sie sauer ist, annähernd, ohne dass jedoch eine bleibende Fällung eintreten darf, setzt eine genügende Menge von essigsaurem Natron und einen Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron zu und kocht einige Zeit; es fällt alsdann das Cer als Hyperoxyd nieder, während Lanthan und Didym gelöst bleiben (Popp, Ann. d. Chem. u. Pharm. 131. 360). b. Man fällt die Basen mit Kalilauge, vertheilt den ausgewaschenen Niederschlag in Kalilauge und leitet Chlor ein. Lanthan- und Didymoxyd lösen sich, Cerhyperoxyd bleibt zurück (Damour u. St. Claire Deville, Compt. rend. 59. 272). c. Man löst in starker überschüssiger Salpetersäure, kocht mit Bleihyperoxyd, verdampft die orange gelbe Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand bis zum Entweichen eines Theiles der Säure, behandelt

dann mit Wasser, welches durch Salpetersäure angesäuert ist, und trennt das ungelöst bleibende basische Ceroxydnitrat von der alles Lanthan und Didym enthaltenden Lösung (Gibbs, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 396). Bei der letzten Methode ist zu beachten, dass bei weiterer Behandlung des Rückstandes wie der Lösung das hier wie dort anwesende Bleioxyd erst durch Schwefelwasserstoff zu entfernen ist. — Aus der nach einer oder der anderen Methode gewonnenen, das Lanthan und Didym enthaltenden Lösung fällt man (eventuell nach Abscheidung von Blei) die Basen mit oxalsaurem Ammon, führt die Oxalate durch Glühen in Oxyde über und behandelt diese mit schwacher Salpetersäure. War die frühere Cer-Abscheidung nicht vollständig, so bleibt jetzt noch der Rest als Oxyd zurück. Die Lösung verdampft man in einer Schale mit flachem Boden zur Trockne und erhitzt auf 400 bis 500°C. Die Salze schmelzen, Untersalpetersäure entweicht. Man behandelt mit heissem Wasser, welches das Nitrat des Lanthans löst, graues basisch-salpetersaures Didymoxyd zurücklassend. Durch Wiederholung der Operation des Abdampfens etc. gelingt es, beide Basen befriedigend zu trennen (Damour u. St. Claire Deville). Weniger vollständig gelingt die Trennung, wenn man Didym und Lanthan in Sulfate verwandelt, Wasser mit dem trocknen Salzgemenge bei 5 bis 6°C. sättigt und dann die Lösung auf 30°C. erwärmt, wobei sich das schwefelsaure Lanthanoxyd grossentheils abscheidet, das schwefelsaure Didymoxyd grossentheils gelöst bleibt.

10. Titansäure. Das Titan bildet zwei Oxyde, Titanoxyd (Ti_2O_3) und Titansäure (TiO_2). Letzterer begegnet man bei Analysen häufiger. Sie findet sich frei im Rutil und Anatas, in Verbindung mit Basen im Titanit, Titaneisen etc. Sie kommt in kleiner Menge in manchen Eisensteinen sowie in Thonen, überhaupt Silicaten, und in Folge dessen in Hochofenschlacken vor. Die kleinen kupferrothen Würfelchen, welche man in solchen zuweilen findet, sind Cyantitan-Stickstofftitan. Schwach gegläute Titansäure ist weiss, beim Erhitzen vorübergehend citronengelb werdend. Sehr stark gegläut kann sie, je nach der Darstellungsweise, gelblich-weiss, aber auch bräunlich werden. Sie ist unschmelzbar, unlöslich in Wasser, von 3,9 bis 4,25 specif. Gewicht. Das Titanchlorid ($TiCl_3$) ist eine farblose, flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. a. Verhalten zu Säuren, und Reactionen der sauren Titansäurelösungen. Die gegläute Titansäure löst sich nicht in Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure und der concentrirten Schwefelsäure. Dampf mit die Auflösung in Fluorwasserstoffsäure unter Zusatz von Schwefelsäure ab, so verflüchtigt sich kein Fluortitan (Unterschied von Kieselsäure). Mit saurem schwefelsaurem Kali liefert die Titansäure bei hinlänglich lange fortgesetztem Schmelzen eine klare Masse, welche sich in viel kaltem Wasser klar löst. — Das Titansäurehydrat löst sich sowohl feucht, als auch wenn es ohne Wärme getrocknet wurde, in verdünnten Säuren, namentlich Salzsäure und Schwefelsäure. — Alle Auflösungen der Titansäure in Salz- oder Schwefelsäure, namentlich aber die letzteren, scheiden, wenn sie in stark verdünntem Zustande *andauernd gekocht* werden, Titansäure als weisses, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver aus. Viel freie Säure verzögert die Ausscheidung und vermindert die Menge des Niederschlages. Der aus der salzsauren Lösung abgeschiedene Niederschlag lässt sich zwar abfiltriren, geht aber beim Auswaschen — wenn man nicht eine Säure oder Salmiak zusetzt — milchig durchs Filter. Aus den Auflösungen der Titansäure in Salzsäure oder Schwefelsäure fällt *Kalilauge* Titansäurehydrat als im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen, voluminösen, weissen Niederschlag; ebenso verhalten sich *Ammon*, *Schwefelammonium* und *kohlensaurer Baryt*. Der Niederschlag ist, kalt gefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löslich, Anwesenheit von Weinsteinsäure verhindert sein Entstehen. — *Ferrocyankalium* fällt die sauren Auflösungen der Titansäure dunkelbraun, *Galläpfelaufguss* anfangs bräunlich, bald orangeroth. Kocht man Titansäurelösungen mit *unterschwefligsaurem Natron*, so wird alle Titansäure ausgefällt. — *Metallisches Zink* oder *Zinn* veranlasst,

in Folge der Reduction der Titansäure zu Titanoxyd, nach einiger Zeit Blassviolett- bis Blaufärbung der Lösung, später scheidet sich ein blauer Niederschlag ab, welcher nach und nach weiss wird. Setzt man zu der blau gewordenen noch klaren Flüssigkeit Kalilauge oder Ammon, so scheidet sich blaues Titanoxydhydrat aus, welches allmählich unter Wasserzersetzung in weisses Titansäurehydrat übergeht. — Die Lösungen des Titanchlorids in Wasser zeigen, je nachdem sie kalt oder heiss bereitet sind, ganz abweichende Eigenschaften. Die kalt bereitete wird weder von Schwefelsäure, noch von Salzsäure oder Salpetersäure, wohl aber von Phosphorsäure, Arsensäure und Jodsäure niedergeschlagen, — kocht man sie aber nur einige Augenblicke, so wird sie schwach opalisirend und so modificirt, dass jetzt Salzsäure und Salpetersäure weisse, im Ueberschuss der Säuren nicht wieder lösliche Niederschläge hervorbringen, Schwefelsäure fällt gleichfalls, ein Ueberschuss löst aber den Niederschlag wieder auf. Die kalt bereitete Lösung enthält Titansäure, die durch Kochen modificirte Metatitansäure. Der Unterschied überträgt sich auch auf die Hydrate (R. Weber, Pogg. Ann. 120. 287.). b. Verhalten zu Alkalien. Frisch gefälltes Titansäurehydrat löst sich kaum irgend in Kalilauge. Schmelzt man Titansäure mit *Kalihydrat* und behandelt mit Wasser, so enthält die alkalische Lösung etwas mehr Titansäure. Beim Schmelzen mit *kohlensauren Alkalien* entstehen unter Austreibung von Kohlensäure neutrale titansaure Alkalien. Wasser zieht aus der Schmelze freies und kohlensaures Alkali aus, saures titansaures Alkali bleibt zurück, es löst sich in Salzsäure. — Mit Kohle gemengte Titansäure im *Chlorstrom* geglüht liefert flüssiges, flüchtiges, an der Luft stark rauchendes Titanchlorid. — *Phosphorsalz* löst in der äusseren Flamme die Titansäure leicht zu einem klaren, in der Wärme gelblichen, erkaltet farblosen Glase. Bringt man die Perle in eine gute Reductionsflamme, so erscheint sie nach längerer Einwirkung heiss gelb, halberkaltet roth, kalt violett. Die Reduction wird erleichtert durch Zusatz von etwas Zinn. Setzt man etwas Eisenvitriol zu, so erscheint die in der Reductionsflamme erzielte Perle blutroth.

11. **Tantalsäure.** Tantal bildet zwei Oxyde, TaO_2 und TaO_3 . Letzteres — die Tantalsäure — kommt im Tantalit, Yttrotantalit, Columbit und einigen anderen seltenen Mineralien vor. — Die Tantalsäure ist weiss, bleibt auch so beim Glühen (Unterschied von TiO_2). Die geglühte hat ein specif. Gewicht von 7 bis 8. Die Tantalsäure verbindet sich mit Säuren und mit Basen. a. Verhalten zu Säuren. Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure lösen die geglühte Säure nicht. Mit saurem schwefelsaurem Kali schmilzt sie zu einer farblosen Schmelze (Unterschied von Ilmensäure) zusammen, behandelt man die Schmelze mit Wasser, so bleibt sie — mit Schwefelsäure verbunden — zurück (Unterschied, aber nur unvollständiges Trennungsmittel von Titansäure). In einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon geglüht, geht die schwefelsaure Tantalsäure in reine über. Versetzt man eine Lösung von tantalsaurem Alkali mit Salzsäure im Ueberschuss, so löst sich der erst entstandene Niederschlag wieder zur opalisirenden Flüssigkeit. *Ammon* und *Schwefelammonium* fallen daraus Hydrat oder saures tantalsaures Ammon, Weinsäure hindert die Fällung. *Schwefelsäure* fällt aus der opalisirenden Lösung schwefelsaure Tantalsäure. — Säuert man tantalsaure Alkalien mit Salzsäure sehr stark an und bringt mit *Zink* in Berührung, so erhält man, selbst wenn man Schwefelsäure zufügt, keine oder nur eine geringe Bläuung, löst man aber festes Tantalchlorid in concentrirter Schwefelsäure, fügt Wasser und Zink zu, so färbt sich die Lösung blau, beim Stehen nicht braun werdend. b. Verhalten zu Alkalien. Mit *Kalihydrat* andauernd geschmolzen, bildet sich tantalsaures Kali. Die Schmelze löst sich in Wasser. — Mit *Natronhydrat* geschmolzen bildet sich eine trübe Schmelze. Mit wenig Wasser behandelt löst sich der Natronüberschuss, tantalsaures Natron — weil in Natronlauge unlöslich — bleibt gänzlich ungelöst, löst sich aber, nach Entfernung des Natronüberschusses, in Wasser. Natronlauge fällt das Salz aus dieser Lösung, bei langsamem Zusatz krystallinisch. Kohlensäure fällt aus der Lösung

der tantsauren Alkalien saure Salze, welche sich, mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron gekocht, nicht lösen. — *Schwefelsäure* fällt aus der Lösung der tantsauren Alkalien, auch der verdünnten, schwefelsaure Tantsäure; — *Ferrocyan-kalium* und *Galläpfelinctur* fallen erst beim Ansäuern, jenes gelb, diese hellbraun. — Mit Kohle in reinem, trockenem *Chlorgas* geglüht, entsteht festes, gelbes, kry-stallinisch sublimirendes Tantalchlorid; enthält die Tantsäure Titansäure, so tritt gleichzeitig das an der Luft stark rauchende Titanchlorid auf. — *Phosphorsalz* löst die Tantsäure zur farblosen Perle, welche auch heiss so erscheint (Unterschied von Ilmensäure), in der inneren Flamme so bleibt und bei Eisenvitriolzusatz nicht blutroth wird (Unterschied von Titansäure).

12. **Niobige Säure** (Unterniobsäure). Das Niob bildet zwei Oxyde, die niobige Säure (Nb_2O_5) und die Niobsäure (NbO_2). Erstere findet sich im Columbit, Samarskit etc., selten. — Sie ist weiss, beim Glühen vorübergehend gelb werdend (Unter-schied von Tantsäure), specif. Gewicht 4,6 bis höchstens 6,5 (Unterschied von Tantsäure). — Die niobige Säure verbindet sich mit Säuren und mit Basen. a. **Saure Lösungen der niobigen Säure.** Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure beim Erwärmen, bei Zusatz von viel kaltem Wasser erfolgt klare Lö-sung, aus der sich in der Kälte allmählich, beim Sieden rasch die niobige Säure verbunden mit Schwefelsäure niederschlägt. Aus dem Niederschlage lässt sich durch Waschen mit kohlen-saurem Ammon, dann mit sehr verdünnter Salzsäure, das Hydrat, durch Glühen in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammon die Säure erhalten. Ammon und *Schwefelammonium* fallen saures niobigsäures Am-mon. — Saures schwefelsaures Kali löst beim Schmelzen leicht zur farblosen Schmelze (Unterschied von Ilmensäure), beim Behandeln der Schmelze mit heissem Wasser bleibt schwefelsaure niobige Säure ungelöst. b. **Alkalische Lösun-gen.** Die Säure schmilzt mit *Kalihydrat* zur klaren, in Wasser löslichen Masse, mit *Natronhydrat* zur trüben Schmelze. Wasser löst daraus den Natronüberschuss; nach Entfernung desselben löst sich das niobigsäure Natron in Wasser. Aehn-lich verhält sich kohlen-saures Natron beim Schmelzen. Natronlauge scheidet aus der Wasserlösung bei langsamem Zusatz krystallisirtes, niobigsäures Natron aus. Die Lösungen der niobigsäuren Alkalien trüben sich nicht beim Sieden, *Schwe-felsäure* fällt daraus beim Kochen alle niobige Säure, *Salmiak* fällt minder voll-ständig, *Salzsäure* fällt, der Niederschlag löst sich nicht im Ueberschuss (Unter-schied von Titansäure und Tantsäure). Fügt man nach Zusatz der Salzsäure *Zink* zu, so nimmt die abgeschiedene niobige Säure erst eine blaue, allmählich eine braune Färbung an (Unterschied von Tantsäure), *Kohlensäure* fällt saures Alkalisalz, in kochender verdünnter Lösung von kohlen-saurem Natron löslich (Trennungsmittel von Tantsäure), *Ferrocyankalium* fällt nicht, beim Ansäuern dun-kelbraun, — *Galläpfelinctur* fällt nicht, beim Ansäuern tief orangeroth.

Beim Behandeln der mit Kohle gemischten Säure im *Chlorstrom* erhält man weisses festes Nb_2Cl_5 und gelbes festes, etwas flüchtigeres $NbCl_3$. — *Phosphorsalz* löst reichlich, die in der äusseren Flamme erhaltene Perle erscheint, auch so lange sie heiss ist, farblos (Unterschied von Ilmensäure), die in der inneren Flamme zu erzielende Perle hat je nach der Darstellungsweise der niobigen Säure und der Menge, welche zugesetzt worden, eine violette, blaue oder braune, bei Eisenvitriol-zusatz rothe Farbe.

13. **Ilmensäure.** Der niobigen Säure sehr nahe stehende Säure, beglei-tet letztere fast immer in den sogenannten Niobmineralien (Columbit, Samars-kit, Pyrochlor, Yttrilmenit etc.), in denen ausserdem häufig auch noch Tantal-säure vorkommt. Die Ilmensäure ist erst in der allernuesten Zeit von Hermann (Journ. f. prakt. Chem. 95. 65) als eine von der niobigen Säure verschiedene Säure mit Bestimmtheit erkannt worden. Die Hauptunterscheidungsmerkmale sind folgende: Das specif. Gewicht des Niobs = 6,27 — 6,67, das des Ilmeniums

= 3,63, — das specifische Gewicht der niobigen Säure im Mittel 5,00, das der Ilimensäure 3,81. — Mit Phosphorsalz gibt Ilimensäure in der äusseren Flamme ein Glas, das, so lange es noch heiss ist, goldgelb gefärbt erscheint, bei der Abkühlung aber farblos wird. In der inneren Flamme wird das Glas braun, und zwar viel leichter und schneller, als das mit niobiger Säure gebildete. Gläser von blauer und violetter Farbe lassen sich mit Ilimensäure nicht hervorbringen. Das Hydrat der Ilimensäure löst sich, mit sehr viel starker Salzsäure zusammengebracht, schon in der Kälte und zwar zu einer goldgelben Flüssigkeit (das der niobigen Säure löst sich erst bei 60° und zwar zur farblosen Flüssigkeit). Das durch Schwefelsaures Kali gefällte sogenannte B-Sulfat der Ilimensäure löst sich beim Kochen mit viel Salzsäure und Wasser, das der niobigen Säure kaum. — Die Unterschiede sind meist der Art, dass sie nur bei Innehaltung bestimmter Gewichtsverhältnisse deutlich hervortreten. — Auf Hermann's Verfahren, Tantal-säure, niobige Säure und Ilimensäure zu trennen (a. a. O. S. 70), kann ich hier, da auch bei diesen viel von dem Einhalten genauer Gewichtsverhältnisse abhängt, nur hinweisen.

Die Art, in welcher man am besten verfährt, um viele, ja möglichenfalls alle Glieder der ganzen dritten Gruppe neben einander zu entdecken, wird unten, im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung, besprochen werden.

§. 105.

Vierte Gruppe.

Häufiger vorkommende Glieder: Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd.

Seltener vorkommende Glieder: Uranoxyd, Thalliumoxydul, Indiumoxyd, Oxyde des Vanadiums.

Eigenschaften der Gruppe. Die Lösungen der Oxyde der vierten Gruppe werden durch Schwefelwasserstoff, wenn sie eine freie stärkere Säure enthalten, gar nicht, wenn sie neutral sind, entweder ebenfalls nicht oder nur unvollständig, wenn sie aber alkalisch sind, oder wenn statt des Schwefelwasserstoffs ein alkalisches Schwefelmetall angewendet wird, vollständig gefällt *). Die entstehenden Niederschläge, die den Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle, sind in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren zum Theil leicht, zum Theil (Schwefelnickel und Schwefelkobalt) sehr schwer löslich, in alkalischen Schwefelmetallen zum Theil nicht, zum Theil unter gewissen Umständen ein wenig (Nickel) oder auch vollständig (Vanadium) löslich. — Die Oxyde der vierten Gruppe unterscheiden sich somit von denen der ersten und zweiten Gruppe dadurch, dass ihre Lösungen durch Schwefelammonium gefällt werden, — von denen der dritten Gruppe aber dadurch, dass die durch Schwefelammonium hervorgerufenen Niederschläge Schwefelmetalle und nicht, wie es bei Thonerde, Chromoxyd etc. der Fall, Oxydhydrate sind.

*) Das ganz eigenthümliche Verhalten der Vanadsäure zu Schwefelammonium siehe Seite 144.

Besondere Reactionen der häufiger vorkommenden Oxyde.

§. 106.

a. **Zinkoxyd** (ZnO).

1. Das metallische Zink ist bläulich weiss, stark glänzend, überzieht sich an der Luft mit einer dünnen Schicht von basisch kohlensaurem Zinkoxyd. Es ist von mittlerer Härte, zwischen 100° bis 150° C. dehnbar, sonst mehr oder weniger spröde, schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr leicht, kommt später ins Sieden, verbrennt mit bläulichgrüner Flamme, die Luft mit weissem Rauch erfüllend, die Kohle mit Oxyd beschlagend. — Das Zink löst sich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in verdünnter Salpetersäure unter Stickoxydul-, in concentrirter unter Stickoxyd-Entbindung.

2. Das Zinkoxyd und sein Hydrat sind weisse, in Wasser unlösliche, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht lösliche Pulver. Das Zinkoxyd wird beim Erhitzen citronengelb, beim Erkalten wieder weiss. Vor dem Löthrohre geglüht, leuchtet es mit starkem Glanze.

3. Die Salze des Zinkoxyds sind farblos, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Die in Wasser löslichen neutralen Salze röthen Lackmus und werden, mit Ausnahme des Zinkvitriols, der schwache Glühhitze verträgt, beim Erhitzen leicht zersetzt. Chlorzink ist in Rothglühhitze flüchtig.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt aus neutralen Zinklösungen einen Theil des Zinks als weisses, wasserhaltiges Schwefelzink (ZnS). — In sauren Auflösungen entsteht kein Niederschlag, wenn die anwesende freie Säure eine der stärkeren ist; aus einer Auflösung von Zinkoxyd in Essigsäure dagegen wird, auch wenn die Säure vorwaltet, alles Zink ausgefällt.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Zink als wasserhaltiges Schwefelzink in Gestalt eines weissen Niederschlages. Salmiak begünstigt die Abscheidung wesentlich. Aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag erst bei längerem Stehen ab. Derselbe wird weder von überschüssigem Schwefelammonium noch von Kali oder Ammon gelöst; Salzsäure, Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure nehmen ihn leicht, Essigsäure nimmt ihn nicht auf.

6. *Kali* und *Natron* fallen aus Zinklösungen Zinkoxydhydrat (ZnO , HO) in Form eines weissen, gallertartigen Niederschlages, der von einem Ueberschuss der Fällungsmittel leicht und vollständig gelöst wird. Kocht man diese alkalischen Lösungen, so bleiben sie, wenn sie concentrirt sind, unverändert, sind sie aber verdünnt, so scheidet sich fast alles Zinkoxyd als weisser Niederschlag ab. Chlorammonium fällt die alkalischen Zinkoxydlösungen nicht.

7. *Ammon* bewirkt in Zinkoxydlösungen, wenn sie keinen grossen Ueberschuss an freier Säure enthalten, ebenfalls einen Niederschlag von Zinkoxydhydrat, welcher sich im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst. Die concentrirte Lösung trübt sich beim Vermischen mit Wasser. Kocht man die concentrirte Lösung, so scheidet sich ein Theil, kocht man die verdünnte, so scheidet sich alles Zinkoxyd aus.

8. *Kohlensaures Natron* bewirkt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von basisch kohlensaurem Zinkoxyd $[3(\text{ZnO}, \text{HO}) + 2(\text{ZnO}, \text{CO}_2) + 4\text{aq.}]$. Ammonsalze in grossem Ueberschusse verhindern seine Entstehung.

9. *Kohlensaures Ammon* bewirkt denselben Niederschlag wie kohlensaures Natron, mehr zugesetztes kohlensaures Ammon löst ihn wieder auf. Aus der verdünnten Lösung schlägt sich beim Kochen Zinkoxyd nieder.

NB. Enthalten Zinkoxydlösungen nicht flüchtige organische Säuren, so werden die Fällungen durch reine und kohlensaure Alkalien beeinträchtigt oder verhindert. Zucker aber hindert die Fällungen nicht.

10. *Kohlensaurer Baryt* fällt in der Kälte kein Zinkoxyd aus den wässerigen Lösungen der Zinkoxydsalze, mit Ausnahme des schwefelsauren Zinkoxyds.

11. *Ferrocyankalium* fällt Ferrocyanzink ($2\text{Zn}, \text{Cfy}$) als weissen schleimigen, im Ueberschuss des Fällungsmittels etwas, in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag.

12. *Ferridcyankalium* fällt Ferridcyanzink ($3\text{Zn}, \text{Cfdy}$) als bräunlich pomeranzengelben, in Salzsäure wie auch in Ammon löslichen Niederschlag.

13. Zinkoxyd oder ein Zinkoxydsalz mit *kohlensaurem Natron* gemengt und der *Reductionsflamme* ausgesetzt, beschlägt die Kohle mit einem so lange er heiss ist gelben, beim Erkalten weiss werdenden Anflug von Zinkoxyd. Derselbe wird erzeugt, indem sich das reducirte metallische Zink im Entstehungsmoment verflüchtigt und bei seinem Durchgange durch die äussere Flamme wieder oxydirt.

14. Wird Zinkoxyd oder ein Zinksalz mit *salpetersaurer Kobaltoxydlösung* befeuchtet und in der Löthrohrflamme erhitzt, so erhält man eine ungeschmolzene, schön grün gefärbte Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul. Befeuchtet man daher bei dem in 13. beschriebenen Versuche die Kohle in der Nähe des Grübchens mit Kobaltlösung, so erscheint der Beschlag nach dem Erkalten grün.

§. 107.

b. Manganoxydul (MnO).

1. Das metallische Mangan ist weissgrau, wenig glänzend, sehr hart, spröde, höchst strengflüssig. Es oxydirt sich schnell an der Luft und — unter Wasserstoffentwicklung — in Wasser und zerfällt zu einem

schwarzgrünen Pulver. In Säuren löst es sich leicht, die Lösungen enthalten Oxydul.

2. Das Manganoxydul ist hellgrün, sein Hydrat weiss. Beide ziehen Sauerstoff aus der Luft an und werden, indem das Oxydul in Oxyduloxyd übergeht, braun. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind sie leicht löslich. — Die höheren Oxyde des Mangans lösen sich ohne Ausnahme beim Erhitzen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorür, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung zu schwefelsaurem Oxydul.

3. Die Manganoxydulsalze sind farblos oder blassroth, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Die in Wasser löslichen zersetzen sich mit Ausnahme des schwefelsauren Manganoxyduls beim Glühen leicht. Ihre Lösungen verändern Pflanzenfarben nicht.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt saure Manganoxydullösungen nicht, neutrale ebenfalls nicht oder nur höchst unvollständig nieder.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen Lösungen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen, alles Mangan als wasserhaltiges Schwefelmangan (MnS) in Form eines bei geringen Mengen gelblich-weiss, bei grösseren hellfleischroth erscheinenden, an der Luft dunkelbraun werdenden, in Schwefelammonium und Alkalien unlöslichen, in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure leicht löslichen Niederschlages. Die Abscheidung desselben wird durch Zusatz von Salmiak wesentlich begünstigt. Aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag erst nach längerem Stehen an einem warmen Orte aus. Ist Ammon und Schwefelammonium in beträchtlichem Ueberschuss vorhanden, so geht der fleischfarbene hydratische Niederschlag oft schon in der Kälte, rasch beim Kochen in grünes wasserfreies Mangansulfür über. Salmiak beeinträchtigt oder verhindert diesen Uebergang. — Lösungen, welche viel freies Ammon enthalten, neutralisire man vor der Fällung mit Schwefelammonium fast mit Salzsäure.

6. *Kali*, *Natron* und *Ammon* bewirken weissliche Niederschläge von Manganoxydulhydrat (MnO,HO), welche in Berührung mit der Luft bald bräunlich, endlich dunkel schwarzbraun werden, indem das Oxydulhydrat durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Atmosphäre in Oxyduloxydhydrat übergeht. Ammon und kohlen-saures Ammon lösen den Niederschlag nicht auf, Salmiak aber verhindert die Fällung durch Ammon gänzlich, die durch Kali theilweise. Von schon gebildeten Niederschlägen werden von Salmiaksolution nur diejenigen Theile aufgelöst, welche sich noch nicht höher oxydirt haben. Die Lösung des Oxydulhydrats in Salmiak beruht auf der Neigung der Manganoxydulsalze mit Ammonsalzen Doppelsalze zu bilden. Die ammoniakalischen Lösungen dieser Doppelsalze werden an der Luft braun und setzen dunkelbraunes Manganoxyduloxydhydrat ab.

NB. Nicht flüchtige organische Säuren können die Fällung des Manganoxyduls durch Alkalien (oder auch kohlen-saure Alkalien) beeinträch-

tigen oder auch verhindern. Zucker beeinträchtigt oder hindert die Fällungen durch ätzende nicht aber die durch kohlen saure Alkalien.

7. *Ferrocyankalium* fällt aus Manganoxydullösungen Manganferrocyanür (2 Mn, Cfy) als röthlich weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

8. *Ferridcyankalium* fällt aus Manganoxydullösungen Manganferridcyanür (3 Mn, Cfdy) als braunen, in Salzsäure und in Ammon nicht löslichen Niederschlag.

9. Tröpfelt man auf *Bleihyperoxyd* oder *Mennige* etwas einer Manganoxydul enthaltenden chlorfreien Flüssigkeit, fügt chlorfreie Salpetersäure zu, kocht und lässt absitzen, so erscheint die Flüssigkeit — durch entstandene Uebermangansäure (Hoppe-Seyler) — tief roth.

10. *Kohlensaurer Baryt* fällt das Manganoxydul aus den wässerigen Lösungen seiner Salze bei kalter Digestion nicht. Eine Ausnahme bildet nur das schwefelsaure Manganoxydul.

11. Wird irgend eine Manganverbindung, fein zertheilt, mit 2 bis 3 Thln. *Soda* am Platindraht oder auf einem von unten zu erhaltenden Platinblechstreifen in der äusseren Gas- oder Löthrohrflamme geschmolzen, so entsteht mangansaures Natron (NaO, MnO_3), welches die Probe, so lange sie heiss ist, grün, nach dem Erkalten aber, wobei sie zugleich unklar wird, blaugrün erscheinen lässt. Diese Reaction gibt die kleinsten Mengen Mangan zu erkennen.

12. *Borax* und *Phosphorsalz* lösen in der äusseren Gas- oder Löthrohrflamme Manganverbindungen zu klaren, violettrothen Gläsern auf, welche beim Erkalten amethystroth erscheinen und in der inneren Flamme, in Folge einer Reduction des Oxyds zu Oxydul, ihre Farbe verlieren. Das Boraxglas erscheint bei grossem Gehalt an Manganoxyd schwarz, das Phosphorsalzglas aber verliert seine Durchsichtigkeit niemals. Letzteres wird in der inneren Flamme weit leichter farblos als ersteres.

§. 108.

c. *Nickeloxydul* (Ni O).

1. Das metallische Nickel ist im geschmolzenen Zustande gelbweiss ins Graue spielend, glänzend, hart, dehnbar, strengflüssig; es oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, beim Glühen langsam, wird vom Magnete angezogen und kann selbst magnetisch werden. Es löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen langsam unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in Salpetersäure löst es sich leicht. Die Lösungen enthalten Nickeloxydul.

2. Das Nickeloxydulhydrat ist hellgrün, an der Luft unveränderlich. Es geht beim Weissglühen in grünes Nickeloxydul über. Beide lösen sich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht. — Das octaëdrisch krystallisirende Nickeloxydul dagegen löst sich nicht in Säuren, wird aber von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali aufgenommen. — Das Nickeloxyd (Ni_2O_3) ist schwarz, in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorür löslich. Bei schwachem Glühen von sal-

petersaurem Nickeloxydul erhält man ein etwas Oxyd enthaltendes Oxydul von graugrüner Farbe.

3. Die Salze des Nickeloxyduls sind im wasserfreien Zustande meist gelb, im wasserhaltigen grün, die Lösungen derselben sind hellgrün. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus schwach und zersetzen sich beim Glühen.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt die Lösungen der Nickeloxydulsalze mit starken Säuren bei Anwesenheit freier Säure nicht nieder, bei Abwesenheit freier Säure scheidet sich allmählich ein kleiner Theil des Nickels als schwarzes Schwefelnickel (NiS) aus. — Essigsäures Nickeloxydul wird bei Anwesenheit freier Essigsäure nicht oder kaum gefällt, bei Abwesenheit freier Säure scheidet sich bei längerer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs der grösste Theil des Nickels aus.

5. *Schwefelammonium* bewirkt in neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff in alkalischen Lösungen einen schwarzen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelnickel (NiS), der in Schwefelammonium, namentlich wenn es freies Ammon enthält, nicht ganz unlöslich ist, daher die Flüssigkeit, aus welcher er sich abgesetzt hat, meist eine bräunliche Farbe zeigt. Chlorammonium, mehr noch essigsäures Ammon, begünstigt die Ausfällung aufs Wesentlichste. Essigsäure nimmt das Schwefelnickel kaum, Salzsäure sehr schwierig, Königswasser aber beim Erwärmen leicht auf.

6. *Kali* und *Natron* bewirken einen hellgrünen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen, an der Luft und beim Kochen (auch bei Weingeistzusatz) unveränderlichen Niederschlag von Nickeloxydulhydrat ($\text{NiO}, \text{H}_2\text{O}$). Kohlensäures Ammon löst denselben — nach dem Auswaschen — zu einer grünlich-blauen Flüssigkeit auf, aus der Kali oder Natron den Nickelgehalt als apfelgrünes Nickeloxydulhydrat fällt.

7. *Ammon*, in geringer Menge zu Nickeloxydullösungen gesetzt, bewirkt eine geringe grünliche Trübung; bei grösserem Zusatz löst sich dieselbe leicht zu einer blauen, Nickeloxydul-Ammon enthaltenden Flüssigkeit auf. Kali oder Natron fällt aus dieser Lösung Nickeloxydulhydrat. In Lösungen, welche Ammonsalze oder freie Säure enthalten, bringt Ammon keine Trübung hervor.

NB. Die Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Säuren, wie auch die von Zucker, verhindert oder beeinträchtigt die Fällung der Nickeloxydullösungen durch Alkalien.

8. *Ferrocyankalium* fällt aus Nickeloxydulsalzlösungen Ferrocyanickel ($2 \text{ Ni}, \text{Cfy}$) als grünlichweissen, in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag.

9. *Ferridcyankalium* fällt gelbbraunliches, in Salzsäure nicht lösliches Ferridcyanickel ($3 \text{ Ni}, \text{Cfdy}$).

10. *Cyankalium* bewirkt einen gelblichgrünen Niederschlag von Cyannickel (NiCy), der von einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht zu einer bräunlichgelben, an der Luft nicht dunkler werdenden

Lösung von Cyannickel-Cyankalium ($\text{NiCy} + \text{KCy}$) aufgenommen wird. Schwefelsäure und Salzsäure fällen, bei grösserer Verdünnung erst nach einiger Zeit, indem sie das Cyankalium zersetzen, aus dieser Lösung wiederum Cyannickel, welches in einem Ueberschusse dieser Säuren in der Kälte sehr schwer löslich, beim Kochen leichter löslich ist.

11. *Kohlensaurer Baryt* fällt bei kalter Digestion das Nickeloxydul nicht aus den wässerigen Lösungen seiner Salze, mit Ausnahme des schwefelsauren Nickeloxyduls.

12. *Salpetrigsaures Kali* unter Zusatz von Essigsäure fällt selbst concentrirte Nickellösungen nicht. Enthalten aber die Lösungen Kalk, Baryt oder Strontian, so entstehen in nicht zu verdünnten Lösungen gelbe krystallinische Niederschläge von salpetrigsaurem Nickeloxydul-Kalk etc., welche sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter zu einer grünen Flüssigkeit lösen (Künzel, — O. L. Erdmann).

13. *Borax* und *Phosphorsalz* lösen Nickeloxydulverbindungen in der äusseren Flamme zu klaren Gläsern auf. Das Boraxglas ist heiss violett, erkaltet rothbraun, das Phosphorsalzglas ist heiss röthlich bis braunroth, erkaltet gelb oder röthlichgelb. In der inneren Flamme bleibt das Phosphorsalzglas unverändert, das Boraxglas aber wird von reducirtem Nickel grau und trübe. Bei fortgesetztem Erhitzen vereinigt sich das Nickel, ohne zu einem Korn zu schmelzen, und das Glas wird farblos.

§. 109.

d. Kobaltoxydul (CoO).

1. Das metallische Kobalt ist im geschmolzenen Zustande stahlgrau, ziemlich hart, politurfähig, dehnbar, schwer schmelzbar, magnetisch; es oxydirt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber beim Glühen, es verhält sich zu Säuren wie Nickel. Die Lösungen enthalten Kobaltoxydul.

2. Das Kobaltoxydul ist ein lichtbraunes, sein Hydrat ein blassrothes Pulver. Beide lösen sich leicht in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Das Kobaltoxyd (Co_2O_3) ist schwarz, in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorür löslich.

3. Die Krystallwasser enthaltenden Kobaltoxydulsalze sind roth, die wasserfreien meist blau gefärbt. Die nicht zu concentrirten Lösungen derselben erscheinen hellroth bis zu bedeutender Verdünnung. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus schwach und zersetzen sich in der Glühhitze; nur das schwefelsaure Kobaltoxydul verträgt mässiges Glühen. — Dampft man eine Lösung von Chlorkobalt ein, so geht gegen das Ende die hellrothe Farbe in eine blaue über, — bei Zusatz von Wasser entsteht wieder eine rothe Lösung.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt die Lösungen der Kobaltoxydulsalze mit starken Säuren, wenn sie freie Säure enthalten, nicht; wenn sie neutral sind, schlägt sich allmählich ein Theil des Kobalts als schwarzes Schwe-

felkobalt (CoS) nieder. — Essigsaures Kobaltoxydul wird bei Anwesenheit freier Essigsäure nicht oder kaum, bei Abwesenheit freier Säure vollständig oder fast vollständig gefällt.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Kobalt als schwarzes, wasserhaltiges Schwefelkobalt (CoS). Chlorammonium begünstigt die Ausfällung aufs Wesentlichste. Das Schwefelkobalt ist in Alkalien und Schwefelammonium unlöslich, in Essigsäure kaum löslich, in Salzsäure sehr schwer löslich, in Königswasser beim Erwärmen leicht löslich.

6. *Kali* und *Natron* bewirken in Kobaltlösungen blaue, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von basischen Kobaltsalzen. Dieselben werden an der Luft durch Sauerstoffaufnahme grün, beim Kochen gehen sie in blassrothes, meist durch gebildetes Oxyd missfarbig erscheinendes, alkalihaltiges Kobaltoxydulhydrat über. Setzt man vor dem Kochen Alkohol zu, so geht der Niederschlag rasch in dunkelbraunes Oxydhydrat über. Neutrales kohlen-saures Ammon löst die gefällten basischen Kobaltsalze oder das Kobaltoxydulhydrat nach dem Auswaschen vollständig zu intensiv gefärbten violettrothen Flüssigkeiten, in welchen etwas grössere Mengen von Kali oder Natron blaue Niederschläge hervorbringen, während die Flüssigkeiten noch violett bleiben.

7. *Ammon* bewirkt denselben Niederschlag wie Kali, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst ihn jedoch zu einer röthlichen, beim Stehen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme braunroth werdenden Flüssigkeit, aus welcher bei Zusatz von Kali- oder Natronlauge ein Theil des Kobalts als blaues basisches Salz gefällt wird. In Lösungen, welche Ammonsalze oder freie Säure enthalten, entsteht bei Zusatz von Ammon kein Niederschlag.

NB. Die Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Säuren oder von Zucker beeinträchtigt oder verhindert die Fällung des Kobaltoxyduls durch Alkalien.

8. *Ferrocyankalium* fällt aus Kobaltoxydulsalzlösungen grünes, in Salzsäure nicht lösliches Kobaltferrocyanür (2 Co, Cfy).

9. *Ferridcyankalium* fällt braunrothes, in Salzsäure nicht lösliches Kobaltferridcyanür (3 Co, Cfdy).

10. Setzt man zu einer Kobaltlösung *Cyankalium*, so entsteht ein bräunlichweisser Niederschlag von Kobaltcyanür (Co Cy), der sich in überschüssiger Cyankaliumlösung leicht zu Cyankobalt-Cyankalium auflöst. Säuren fällen aus dieser Lösung Cyankobalt. Kocht man aber dieselbe mit überschüssigem Cyankalium und bei Anwesenheit freier Blausäure (bei Zusatz von einem oder zwei Tropfen Salzsäure), so bildet sich Kobaltidcyankalium ($\text{K}_3, \text{Co}_2 \text{Cy}_6 = \text{K}_3 \text{Ckdy}$), in dessen Lösung Säuren keine Fällung bewirken (wesentlicher Unterschied von Nickel). — Fügt man zu der noch unveränderten Auflösung des Cyankobalt-Cyankaliums salpetrigsaures Kali und Essigsäure, so färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung eines Nitrocyankobaltkaliums blutroth oder bei grosser Ver-

dünnung orangerosa. — Versetzt man die Auflösung des Cyankobalt-Cyankaliums mit Natronlauge und schüttelt, so färbt sie sich unter Sauerstoffaufnahme braun (wesentliche Unterschiede von Nickel, C. D. Braun).

11. *Kohlensaurer Baryt* verhält sich zu den Lösungen der Kobaltoxydulsalze wie zu denen des Nickeloxyduls.

12. Fügt man zu einer Kobaltoxydulauflösung *salpetrigsaures Kali* in nicht zu geringer Menge, dann Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und stellt an einen gelinde warmen Ort, so scheidet sich bei concentrirteren Lösungen sehr bald, bei verdünnten erst bei längerem Stehen alles Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali ($\text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{KO}, 5\text{NO}_3, 2\text{HO}$) in Gestalt eines schön gelben krystallinischen Niederschlages ab. Die Bildungsweise desselben ist aus folgender Gleichung ersichtlich: $2(\text{CoO}, \text{SO}_3) + 6(\text{KO}, \text{NO}_3) + \bar{\text{A}} = \text{KO}, \bar{\text{A}} + 2(\text{KO}, \text{SO}_3) + \text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{KO}, 5\text{NO}_3 + \text{NO}_2$. Der Niederschlag ist in reinem Wasser sehr merklich, in concentrirteren Lösungen der Kalisalze, wie in Weingeist nur wenig und bei Gegenwart von salpetrigsaurem Kali nicht löslich. Mit Wasser gekocht, löst er sich, jedoch nicht reichlich, zu einer rothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten klar bleibt und aus der Alkalien Kobaltoxydulhydrat fallen (Fischer, Aug. Stromeyer). Treffliche Reaction, ausgezeichnet zur Unterscheidung und Trennung des Nickels vom Kobalt.

13. *Borax* löst Kobaltverbindungen in innerer und äusserer Flamme zu klaren, prächtig blauen, bei Kerzenlicht violett, bei grossem Kobaltgehalt fast schwarz erscheinenden Gläsern auf. Diese Reaction ist ebenso charakteristisch als empfindlich. Phosphorsalz verhält sich ebenso, ist aber minder empfindlich.

§. 110.

e. Eisenoxydul (FeO).

1. Das metallische Eisen ist im reinen Zustande hell weissgrau (im kohlehaltigen mehr oder weniger grau), glänzend, hart, dehnbar, höchst strengflüssig, wird vom Magnet angezogen. In Berührung mit Luft und Feuchtigkeit bedeckt sich das Eisen mit Rost (Eisenoxydhydrat), beim Glühen an der Luft mit schwarzem Oxyduloxyd. — Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Enthält das Eisen Kohleneisen, so ist dem Wasserstoffgas Kohlenwasserstoff beigemischt. Die Lösungen enthalten Oxydul. Verdünnte Salpetersäure löst das Eisen in der Kälte unter Stickoxydulentwicklung zu salpetersaurem Oxydul, in der Wärme unter Stickoxydentwicklung zu salpetersaurem Oxyd; bei Kohleneisen enthaltendem Eisen entwickelt sich auch etwas Kohlensäure, und es bleibt eine braune, in Alkalien lösliche, humusartige Substanz, wenn Graphit zugegen, neben solchem, ungelöst.

2. Das Eisenoxydul ist ein schwarzes, sein Hydrat ein weisses, im feuchten Zustande unter Aufnahme von Sauerstoff schnell graugrün, endlich braunroth werdendes Pulver. Beide werden von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure leicht gelöst.

3. Die Eisenoxydulsalze haben wasserfrei eine weisse, wasserhaltig eine grünliche Farbe; die Lösungen derselben erscheinen nur im concentrirten Zustande grünlich gefärbt. An der Luft nehmen letztere Sauerstoff auf und verwandeln sich unter Fällung basischer Oxydsalze in Oxyduloxysalze, Chlor oder Salpetersäure in Siedehitze verwandeln sie in Oxydsalze. Die löslichen neutralen Eisenoxydulsalze röthen Lackmus und werden beim Glühen zerlegt.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt durch stärkere Säuren saure Auflösungen von Eisenoxydulsalzen nicht, neutrale oder durch schwache Säuren angesäuerte ebenfalls nicht oder doch nur ganz unvollständig mit schwarzer Farbe nieder.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Eisen als schwarzes, in Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlösliches, in Salzsäure und Salpetersäure leicht lösliches, an der Luft durch Oxydation rothbraun werdendes wasserhaltiges Eisensulfür (FeS). Höchst verdünnte Eisenoxydullösungen werden durch Zusatz von Schwefelammonium grün gefärbt, erst bei längerem Stehen scheidet sich das Eisensulfür als schwarzer Niederschlag ab. Salmiak begünstigt die Ausfällung aufs Wesentlichste.

6. *Kali* und *Ammon* bewirken einen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat (FeO, HO), der im ersten Augenblicke fast weiss erscheint, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft aber nach sehr kurzer Zeit schmutzig grün, zuletzt rothbraun wird. Ammonsalze verhindern die Fällung durch Kali theilweise, die durch Ammon ganz. Aus solchen unter Mitwirkung von Ammonsalzen erhaltenen alkalischen Eisenoxydullösungen schlägt sich, wenn sie an der Luft stehen, Eisenoxyduloxhydridat und Eisenoxydhydrat nieder. Nicht flüchtige organische Säuren, Zucker etc. verhindern oder beeinträchtigen die Fällung der Eisenoxydulsalze durch Alkalien.

7. *Ferrocyankalium* bewirkt in Eisenoxydullösungen einen bläulich weissen Niederschlag von Kaliumeisenferrocyanür ($\text{K, Fe}_3, \text{Cfy}_2$), der durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft bald blau wird. Salpetersäure oder Chlor verwandeln ihn sogleich in Berlinerblau: $3(\text{K, Fe}_3, \text{Cfy}_2) + 4\text{Cl} = 3\text{KCl} + \text{FeCl} + 2(\text{Fe}_4\text{Cfy}_3)$.

8. *Ferridcyankalium* erzeugt einen prächtig blauen Niederschlag von Eisenferridcyanür (Fe_3Cfdy). Derselbe ist vom eigentlichen Berlinerblau in der Farbe nicht verschieden. Er ist in Salzsäure unlöslich, Kali aber zersetzt ihn mit Leichtigkeit. Bei sehr grosser Verdünnung der Eisenlösung bewirkt das Reagens nur eine dunkelblaugrüne Färbung.

9. *Schwefelcyankalium* verändert oxydfreie Eisenoxydullösungen in keiner Weise.

10. *Kohlensaurer Baryt* fällt die wässerigen Lösungen der Eisenoxydulsalze, mit Ausnahme des schwefelsauren Eisenoxyduls, in der Kälte nicht.

11. *Borax* löst Eisenoxydulverbindungen in der Oxydationsflamme zu gelben bis dunkelrothen Gläsern auf. Erkalte erscheinen dieselben farblos bis dunkelgelb. In der inneren Flamme werden die Perlen durch Reduction des gebildeten Oxyds zu Oxyduloxyd bouteillengrün. Phosphorsalz verhält sich ähnlich, die Farbe seines Glases nimmt beim Erkalten noch stärker ab, die Reductionerscheinungen treten weniger deutlich ein.

§. 111.

f. Eisenoxyd (Fe_2O_3).

1. Das natürlich vorkommende krystallisirte Eisenoxyd ist stahlgrau, es gibt, wie auch alles künstlich dargestellte, beim Zerreiben ein braunrothes Pulver. — Das Hydrat ist mehr rothbraun. Beide werden von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst; das Hydrat leicht, das Oxyd schwerer, und erst bei längerem Erhitzen vollständig. — Das Eisenoxyduloxyd ($\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$) ist schwarz, in Salzsäure zu Chlorür und Chlorid, in Königswasser zu Chlorid löslich.

2. Die neutralen wasserfreien Eisenoxydsalze sind fast weiss; die basischen Salze sind gelb oder rothbraun. Die Farbe der Auflösungen ist braungelb und wird beim Erhitzen rothgelb. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus und zersetzen sich beim Erhitzen.

3. *Schwefelwasserstoff* bewirkt in durch stärkere Säuren sauren Lösungen eine milchig weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel; gleichzeitig geht das Oxydsalz in ein Oxydulsalz über: $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + \text{HS} = 2(\text{FeO}, \text{SO}_3) + \text{HO}, \text{SO}_3 + \text{S}$. In neutralen Lösungen entsteht ausser der Schwefelausscheidung bei raschem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine vorübergehende Schwärzung. Aus der Lösung von neutralem essigsaurem Eisenoxyd schlägt Schwefelwasserstoff den grössten Theil des Eisens nieder, bei Anwesenheit einer genügenden Menge freier Essigsäure dagegen scheidet sich nur Schwefel aus.

4. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Eisen als schwarzes wasserhaltiges, mit freiem Schwefel gemengtes Eisensulfür, (FeS): $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 3\text{NH}_4\text{S} = 3\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{FeS} + \text{S}$. Bei grosser Verdünnung bewirkt das Reagens nur eine schwärzlich grüne Färbung der Flüssigkeit. Das fein zertheilte Eisensulfür setzt sich alsdann erst nach längerem Stehen ab. Salmiak begünstigt die Ausscheidung aufs Wesentlichste. Die Löslichkeitsverhältnisse des Eisensulfürs sind beim Eisenoxydul angeführt worden.

5. *Kali* und *Ammon* bewirken rothbraune, voluminöse, im Ueberschuss der Fällungsmittel wie auch in Ammonsalzen unlösliche Nieder-

schläge von Eisenoxydhydrat ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$). Nicht flüchtige organische Säuren oder Zucker verhindern, wenn sie in genügender Menge zugegen sind, die Fällung gänzlich.

6. *Ferrocyankalium* erzeugt auch bei sehr bedeutender Verdünnung einen prächtig blauen, in Salzsäure unlöslichen, durch Kali unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzbaren Niederschlag von Eisen-Ferrocyanid (Berlinerblau, $\text{Fe}_4, \text{Cfy}_3$): $2 (\text{Fe}_2\text{Cl}_3) + 3 (\text{Cfy}, 2\text{K}) = 6 \text{KCl} + \text{Fe}_4 \text{Cfy}_3$.

7. *Ferridcyankalium* färbt Eisenoxydlösungen dunkler rothbraun, bewirkt aber keinen Niederschlag.

8. *Rhodankalium* bringt in sauren Eisenoxydlösungen in Folge der Entstehung löslichen Eisenrhodanids eine höchst intensive blutrothe Färbung hervor. In Eisenoxydlösungen, welche mit essigsaurem Natron versetzt worden sind (und welche durch das entstandene essigsaure Eisenoxyd mehr oder weniger roth gefärbt sind), tritt die Bildung des die Flüssigkeit blutroth färbenden Eisenrhodanids erst ein, wenn viel Salzsäure zugesetzt wird. Das Nämliche ist der Fall, wenn die Lösung ein oxalsaures Salz enthält. — Mit Hülfe des Rhodankaliums lässt sich die Gegenwart des Eisenoxyds in Flüssigkeiten nachweisen, welche so verdünnt sind, dass kein anderes Reagens eine sichtbare Veränderung darin hervorbringt. Die entstandene rothe Färbung erkennt man in solchen Fällen am deutlichsten, wenn man das Proberöhrchen auf einen Bogen weisses Papier stellt und von oben hineinsieht. Die Empfindlichkeit der Reaction lässt sich noch etwas steigern, wenn man die Eisen enthaltende Lösung nach Zusatz von Salzsäure und von aus Krystallen frisch bereiteter Rhodankaliumlösung mit etwas Aether schwach schüttelt. Das Eisenrhodanid löst sich dann im Aether und die Aetherschicht erscheint daher mehr oder weniger roth gefärbt.

9. *Kohlensaurer Baryt* fällt schon in der Kälte alles Eisenoxyd als mit basischem Salz gemengtes Oxydhydrat.

10. Vor dem *Löthrohre* zeigen die Eisenoxydsalze dasselbe Verhalten wie die Oxydulverbindungen.

§. 112.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Betrachtet man das Verhalten der einzelnen Oxyde der vierten Gruppe zu Kalilauge, so liegt der Gedanke nahe, dass man mit Hülfe derselben das im Ueberschusse der Kalilauge lösliche Zinkoxyd leicht von den darin unlöslichen Oxyden müsse trennen können. — Führt man aber den Versuch aus, so ergibt sich leicht, dass mit dem Eisenoxyd, Kobaltoxydul etc. nicht ganz unerhebliche Antheile von Zinkoxyd niederfallen, so zwar, dass in dem alkalischen Filtrate dieses öfters nicht mehr nachzuweisen ist. Ganz unstatthaft würde vollends diese Methode sein, wenn gleichzeitig Chromoxyd

zugegen wäre, da sich kalische Lösungen von Zinkoxyd und von Chromoxyd gegenseitig ausfällen.

Betrachtet man ferner das Verhalten der einzelnen genannten Oxyde zu Salmiak und überschüssigem Ammon, so kommt man auch hierbei zu der Meinung, dass sich durch die genannten Mittel das Eisenoxyd müsse trennen lassen von Kobalt-, Nickel- und Manganoxydul sowie von Zinkoxyd. — Aber auch diese Methode, auf die gemengten Oxyde angewandt, ist ungenau, indem sich mit dem Eisenoxyd immer mehr oder weniger bedeutende Antheile der anderen Oxyde niederschlagen, so dass man bei Anwendung dieses Verfahrens kleine Mengen von Kobalt, Mangan etc. gänzlich übersehen kann.

Weit besser als mit Salmiak und Ammon lassen sich die übrigen Oxyde der vierten Gruppe von Eisenoxyd mittelst kohlen sauren Baryts trennen, indem dieser das Eisenoxyd in der That frei von Zinkoxyd und Manganoxydul und, wenn man vor dem Zusatz des kohlen sauren Baryts Chlorammonium zufügt, auch fast frei von Nickel- und von Kobaltoxydul niederschlägt. — Dasselbe Ziel, zu welchem man mit Hülfe des kohlen sauren Baryts zu gelangen vermag — alleinige Abscheidung des Eisenoxys in Form eines basischen Salzes — kann man auch auf andere Art erreichen, namentlich dadurch, dass man die Lösung, nachdem man einen etwaigen Säureüberschuss durch kohlen saures Natron fast abgestumpft hat, mit essigsaurem Natron versetzt und kocht, — oder dadurch, dass man die hinlänglich verdünnte Flüssigkeit mit ziemlich viel Salmiak versetzt, vorsichtig kohlen saures Ammon zufügt, bis die Flüssigkeit — bei noch saurer Reaction — anfängt trüblich zu werden, und dann kocht. In den beiden letzteren Fällen ist das ausgeschiedene basische Eisenoxydsalz heiss abzufiltriren.

Das Manganoxydul lässt sich von Kobalt- und Nickeloxydul sowie von Zinkoxyd zweckmässig trennen, indem man die gefällten Schwefelmetalle, nach dem Auswaschen, mit mässig verdünnter Essigsäure behandelt, welche, unter Zurücklassung der übrigen, das Schwefelmangan löst. — Fällt man alsdann die essigsaure Lösung mit Kalilauge, so genügt die kleinste Spur eines Niederschlages, das Mangan vor dem Löthrohre mit Soda zu erkennen. — Behandelt man die in Essigsäure unlöslichen Schwefelmetalle, nach dem Auswaschen, mit ganz verdünnter Salzsäure, so löst sich unter Zurücklassung von fast allem Schwefelnickel und Schwefelkobalt das Schwefelzink, und fällt man die zuvor zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekochte und stark eingengte Flüssigkeit jetzt mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge ohne Erwärmen, so lässt sich das Zink durch Schwefelwasserstoff im Filtrate jedenfalls nachweisen.

Trocknet man das Filter, welches das Schwefelnickel und Schwefelkobalt enthält, verbrennt es in einem kleinen Porzellanschälchen und prüft ein Theilchen des Rückstandes mit Borax vor dem Löthrohre in der inneren Flamme, so lässt sich das Kobalt auch neben dem Nickel meist mit Sicherheit erkennen; nicht ganz so einfach ist die Erkennung des

Nickels neben Kobalt. Sie gelingt am besten in der Weise, dass man den Rest des Rückstandes mit etwas Königswasser erhitzt, verdünnt, filtrirt, die Lösung bis auf einen kleinen Rest eindampft, mit salpetrigsaurem Kali in nicht zu geringer Menge versetzt, dann Essigsäure zufügt bis zur stark sauren Reaction, und an einem mässig warmen Orte längere Zeit, mindestens zwölf Stunden lang, stehen lässt. Es scheidet sich dann das Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxydkali ab; aus dem Filtrat kann das Nickel durch Natron gefällt und der Sicherheit halber vor dem Löthrohre geprüft werden.

Da man bei den Analysen die sämtlichen Glieder der Gruppe in der Regel durch Fällung mit Schwefelammonium als Schwefelmetalle abscheidet, so ist es meist noch bequemer, Nickel und Kobalt, wenigstens die bei Weitem grössten Mengen derselben, von vorn herein abzuscheiden. Man behandelt zu dem Ende den feuchten Niederschlag der Schwefelmetalle mit Wasser und etwas Salzsäure unter fleissigem Umrühren, aber ohne Erwärmen. Schwefelnickel und Schwefelkobalt bleiben fast vollständig zurück, während alle anderen Schwefelmetalle sich lösen. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen werden jene behandelt, wie dies oben angegeben wurde. Kocht man das Filtrat mit Salpetersäure, so geht das Eisen aus dem Zustande des Oxyduls, in dem es sich in der Lösung der Schwefelmetalle befand, in den des Oxyds über. Nachdem die freie Säure durch kohlen-saures Natron fast abgestumpft worden, kann man es alsdann entweder durch kohlen-sauren Baryt in der Kälte, oder auch durch essig-saures Natron in Siedhitze, als basisches Salz abscheiden. Im Filtrate behält man schliesslich Mangan und Zink. Man fällt sie wieder mit Schwefelammonium unter Salmiakzusatz, filtrirt, wäscht und trennt sie, so wie oben angegeben, mit Essigsäure, — oder auch, nach Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure und nach starkem Einengen, durch Kali- oder Natronlauge. Die beim anfänglichen Behandeln der Schwefelmetalle mit verdünnter Salzsäure in Lösung gegangenen geringen Mengen von Kobalt und Nickel bleiben bei der Trennung des Schwefelzinks vom Schwefelmangan durch Essigsäure beim Schwefelzink, — im anderen Falle, bei Trennung der Oxyde durch Kali- oder Natronlauge, beim Mangan-oxydul. Das Schwefelzink lässt sich aus dem schwärzlichen Niederschlag durch verdünnte Salzsäure ausziehen, das Mangan aber mittelst Soda in äusserer Flamme neben Kobalt und Nickel leicht erkennen.

Bei Anwesenheit organischer nicht flüchtiger Substanzen muss die zweite, auf anfänglicher Ausfällung sämtlicher Metalle als Schwefelmetalle beruhende Methode angewandt werden, weil die genannten organischen Substanzen die Ausfällung des Eisenoxydes durch kohlen-sauren Baryt beeinträchtigen oder verhindern würden.

Eisenoxydul und Oxyd erkennt man neben einander, indem man auf ersteres mit Ferridecyan-kalium, auf letzteres mit Ferrocyankalium oder mit Rhodankalium prüft.

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Oxyde der vierten Gruppe.

§. 113.

a. **Oxyde des Urans.** Das Uran kommt nur sparsam vor, in der Pechblende, dem Uranocker etc., sein Oxyd findet Anwendung zur Darstellung gelbgrünen Glases. Das Uran bildet zwei Oxyde, das Oxydul (UO) und das Oxyd (U_2O_3). Ersteres ist braun, in Salpetersäure zu salpetersaurem Oxyd löslich. Das Hydrat des Uranoxyds ist gelb, bei 300°C . etwa verliert es sein Wasser und wird roth, beim Glühen geht es in dunkelschwarz-grünes Oxyduloxyd über. Die Lösungen des Uranoxyds in Säuren sind gelb. Schwefelwasserstoff versetzt sie nicht, Schwefelammonium fällt, nach Abstumpfung der freien Säure, einen sich langsam absetzenden, in Säuren, selbst Essigsäure, leicht löslichen Niederschlag, dessen Ausfällung durch Salmiak begünstigt wird. Kalt gefällt ist derselbe chokoladebraun und enthält Uranoxysulfuret, Schwefelammonium und Wasser. Er löst sich nicht in höher geschwefeltem, wohl aber — wenn er frei von anderen Schwefelmetallen ist — sehr merklich in Einfach-Schwefelammonium zu einer schwarzen Lösung; beim Auswaschen geht der Niederschlag allmählich in gelbes Uranoxydhydrat über. Beim Erwärmen oder Kochen der mit Schwefelammonium versetzten Uranlösung zerfällt das erst gefällte Oxysulfuret in Schwefel und schwarzes Uranoxydul, welches letztere im Ueberschuss des Schwefelammoniums unlöslich ist (Remelé). Das Uranoxysulfuret (nicht aber der in Uranoxydul und Schwefel umgewandelte Niederschlag) löst sich leicht in kohlensaurem Ammon (wesentlicher Unterschied und Mittel zur Trennung des Urans vom Zink, Mangan, Eisen etc.). Bleibt das Uranoxysulfuret längere Zeit mit der durch theilweise Auflösung des Niederschlages im Schwefelammoniumüberschuss schwarz gewordenen wässerigen Flüssigkeit in Berührung, so wird es allmählich — wahrscheinlich dadurch, dass es krystallinisch wird (Remelé) — blutroth. — Ammon, Kali und Natron erzeugen gelbe, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von Uranoxyd-Alkali. Kohlensaures Ammon sowie doppeltkohlensaures Kali oder Natron bewirken gelbe Niederschläge von kohlensaurem Uranoxyd-Alkali, welche sich im Ueberschuss der Fällungsmittel leicht lösen. Kali oder Natron schlagen aus solchen Lösungen alles Uranoxyd nieder. — Kohlensaurer Baryt fällt schon in der Kälte vollständig (wesentlicher Unterschied und Trennungsmittel von Nickel, Kobalt, Mangan und Zink). Ferrocyankalium fällt rothbraun (sehr empfindlich). Phosphorsalz und Borax lösen in der äusseren Flamme zu gelben, erkaltet gelbgrünen, in der inneren Flamme zu grünen Perlen.

b. **Oxyde des Thalliums.** Das Thallium kommt, aber stets nur in sehr geringer Menge, in manchen kupferhaltigen Kiesen und manchen Schwefelkiesen, in manchem Rohschwefel und angehäuft in dem Flugstaube der Bleikammern vor, deren Röstöfen mit thalliumhaltigen Kiesen beschickt werden; es findet sich zuweilen in käuflicher Schwefelsäure und Salzsäure, man hat es in Lithionglimmern, Wismuth- und Cadmiumpräparaten, in Zink-, Quecksilber- und Antimonerzen, in Pflanzenaschen, auch in einigen salinischen Wassern gefunden. — Bleiähnliches Metall, weich, leicht schmelzbar, in Rothglühhitze flüchtig, beim Biegen knisternd wie Zinn, reines Wasser nicht zersetzend, wohl aber bei Säurezusatz. Verdünnte Schwefelsäure wie auch Salpetersäure lösen Thallium leicht, Salzsäure löst es schwierig. Das Thallium bildet ein basisches Oxyd (Thalliumoxydul, TlO) und ein Oxyd (Tl_2O_3). Das Thalliumoxydul ist farblos, schmelzbar, dabei Glas und Porzellan angreifend. Es löst sich in Wasser; die farblose Lösung ist alkalisch, kautisch, absorbirt Kohlensäure. Das Thalliumoxydul löst sich auch in Weingeist. —

Das Thalliumoxyd ist in Wasser unlöslich, schwarzviolett, sein Hydrat braun. Das Thalliumoxyd wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte schwer angegriffen, in der Hitze vereinigt es sich damit. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht unter Chlorentwicklung Thalliumchlorür. — Die Thalliumoxydulsalze sind farblos, theils in Wasser leicht löslich (schwefelsaures, salpetersaures, phosphorsaures, weinsteinsaures, essigsäures Thalliumoxydul), theils schwer löslich (kohlen-saures Thalliumoxydul, Thalliumchlorür), theils fast unlöslich (Thalliumjodür etc.). *Kali*, *Natron* und *Ammon* fällen die wässerigen Lösungen von Thalliumoxydulsalzen nicht, *kohlensaure Alkalien* fällen nur aus ganz concentrirten Lösungen kohlensaures Thalliumoxydul (denn 100 Thle. Wasser lösen bei 18°C. 5,23 Thle. kohlensaures Thalliumoxydul). *Salzsäure* fällt, sofern die Lösungen nicht allzu verdünnt sind, weisses, am Lichte unveränderliches, in verdünnter Salzsäure noch weniger als in reinem Wasser lösliches, sich leicht absetzendes Thalliumchlorür. — *Jodkalium* fällt selbst aus den verdünntesten Lösungen hellgelbes, in Wasser kaum irgend lösliches, in Jodkaliumlösung etwas löslicheres Thalliumjodür. — *Platinchlorid* fällt aus nicht allzu verdünnten Thalliumlösungen blass orangefarbenes, sehr schwer lösliches Thalliumplatinchlorid (TiCl , PtCl_2). — *Schwefelwasserstoff* fällt saure Lösungen nicht, neutrale unvollkommen. — *Schwefelammonium* fällt, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen, alles gelöste Thallium als schwarzes Schwefelthallium, welches sich namentlich beim Erwärmen leicht zu Klumpen vereinigt. Dasselbe ist in Ammon, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankaliumlösung unlöslich, es löst sich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure etwas schwierig, in Salpetersäure leicht. Beim Erhitzen schmilzt das Schwefelthallium zuerst, dann verflüchtigt es sich. — *Zink* fällt aus Thalliumlösungen metallisches Thallium in schwarzen Krystallblättchen. — *Farblose Flammen* werden durch Thalliumverbindungen intensiv grün gefärbt. — Das *Spectrum* der Thalliumflamme zeigt nur eine einzige, höchst charakteristische, prachtvoll smaragdgrüne Linie (vergl. die Spectrentafel). Die Erscheinung ist bei kleinen Thalliummengen nur von kurzer Dauer. Die Spectralanalyse bietet in der Regel das beste Mittel zur Entdeckung des Thalliums. Thalliumhaltige Kiese liefern die grüne Spectrallinie oft geradezu; im Rohschwefel entdeckt man das Thallium am besten, indem man erst mit Schwefelkohlenstoff die Hauptmasse des Schwefels entfernt, dann den Rückstand prüft. Bei Anwesenheit von viel Natronsalz neben sehr geringen Mengen einer Thalliumverbindung sieht man das Thalliumspectrum nur dann, wenn man die Probe etwas feucht in die Flamme bringt und das zuerst auftretende Spectrum beobachtet. — Zur Entdeckung des Thalliums auf nassem Wege eignet sich namentlich die Prüfung mit Jodkalium wegen ihrer Empfindlichkeit; bei Anwesenheit von Eisen ist dieses zuvor mittelst schwefligsauren Natrons zu reduciren.

c. *Indiumoxyd*. Das Indium ist bis jetzt nur in der Freiburger Zinkblende und dem daraus dargestellten Zinke entdeckt worden. Weisses, stark glänzendes Metall, zeigt in der Farbe Aehnlichkeit mit dem Platin, sehr weich, ductil, auf Papier abfärbend, polirbar, bleibt an der Luft und in Wasser, selbst kochendem, glänzend. Das Indium schmilzt etwa so leicht als Blei, es treibt auf der Kohle vor dem Löthrohre mit metallisch glänzender Oberfläche, färbt die Flamme blau, gibt einen in der Wärme dunkelgelben, in der Kälte hellgelben Beschlag, der sich mit der Löthrohrflamme schwierig fortreiben lässt. Das Indium löst sich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher, es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Entbindung von schwefliger Säure, in Salpetersäure, auch in verdünnter kalter, löst es sich leicht. — Das Indiumoxyd (InO) ist heiss braun, erkaltet strohgelb, färbt Glasflüsse nicht; in Wasserstoffgas oder mit Kohle geglüht, wird es leicht reducirt, — bei Mitwirkung von Flussmitteln erhält man Metallkügelchen. Das geglühte Oxyd löst sich in kalten Säuren langsam, in erhitzten rasch und vollständig. — Die Indiumsalze sind farblos, das schwefelsaure und salpetersaure Salz,

wie auch das flüchtige, hygroskopische Chlorindium lösen sich leicht in Wasser. — *Alkalien* fällen aus den Lösungen weisses, voluminöses, dem Thonerdehydrat ähnlich aussehendes, in Ammon wie in Kalilauge völlig unlösliches Hydrat, Weinsäure verhindert die Fällung; — *kohlensaure Alkalien* fällen weisses, gelatinöses, kohlensaures Indiumoxyd. Der frisch gefällte Niederschlag löst sich in kohlensaurem Ammon, aber nicht in kohlensaurem Kali oder Natron; aus der Lösung in jenem scheidet er sich beim Kochen wieder ab. *Phosphorsaures Natron* fällt weiss, voluminös; *oxalsäure Alkalien* bewirken einen krystallinischen Niederschlag. Aus der fast neutralen Lösung des schwefelsauren Indiumoxyds fällt *essigsäures Natron* beim Kochen basisch schwefelsaures Indiumoxyd. — *Kohlensaurer Baryt* fällt aus Indiumsalzlösungen schon bei kalter Digestion alles Indium in Gestalt basischer Salze (wesentlicher Unterschied und Trennungsmittel von Zink, Mangan, Kobalt, Nickel und Eisenoxydul). — *Schwefelwasserstoff* fällt aus Indiumlösungen, sofern eine stärkere Säure vorwaltet, kein Schwefelindium; aus wenig sauren und verdünnten Lösungen dagegen wird in ähnlicher Art, wie es beim Zink der Fall, etwas Schwefelmetall abgeschieden; aus essigsaurer Lösung aber wird das Schwefelindium als schleimiger, schön gelber Niederschlag ausgefällt. Der aus einer mit Weinsäure und dann mit Ammon versetzten Indiumlösung durch *Schwefelammonium* abgeschiedene Niederschlag — wahrscheinlich Schwefelwasserstoff-Schwefelindium — ist weiss, wird aber beim Behandeln mit Essigsäure gelb. — Das Schwefelindium löst sich nicht in kaltem, wohl aber in heissem Schwefelammonium; beim Erkalten scheidet es sich mit weisser Farbe aus der Lösung ab. — *Ferrocyankalium* fällt weiss, *Ferridcyankalium*, *Rhodankalium* und *chromsaures Kali* fällen nicht; — *Zink* fällt metallisches Indium in weissen, glänzenden Blättchen. — Bringt man eine Indiumverbindung in eine nicht gefärbte Flamme, so färbt sich dieselbe eigenthümlich blauviolett. Im *Spectrum* erkennt man zwei charakteristische blaue Linien (siehe die Spectrentafel). Bei Anwendung von Chlorindium treten dieselben, namentlich $In\alpha$ mit grösstem Glanze, aber rasch vorübergehend, auf. Zu längerer Beobachtung des Indiumspectrum eignet sich besonders das Schwefelindium.

d. **Oxyde des Vanads.** Das Vanad kommt selten vor, in Form vanadsaurer Salze, zuweilen in kleiner Menge in Eisen- und Kupfererzen und in Folge dessen in den bei Verhüttung derselben erfallenden Schlacken. Das Vanad bildet drei Oxyde, das Oxydul (VO), das Oxyd (V_2O_3) und die Vanadsäure oder Vanadinsäure (VO_3). Das Oxydul ist schwarz, die Lösungen seiner Salze sind blau; — das Oxyd ist nur in den Lösungen seiner Salze bekannt, welche eine unreine, dunkelgrüne Färbung zeigen. Beim Glühen an der Luft wie beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter gehen die niederen Oxydationsstufen in Vanadsäure über. Diese ist gelbroth, in beginnender Rothgluth schmelzbar, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, nicht flüchtig. Sie löst sich sehr schwer in Wasser, röthet aber feuchtes Lackmuspapier stark. Sie verbindet sich mit Säuren und mit Basen. a. *Säure Lösungen.* Die stärkeren Säuren lösen die Vanadsäure zu gelben oder rothen Flüssigkeiten. Die Lösungen entfärben sich oft beim Kochen. Schweflige Säure, Zinnchlorür, viele Metalle, Oxalsäure, Zucker und andere organische Substanzen etc. reduciren und färben durch Bildung von Oxyd oder Oxydul grün oder blau. *Schwefelwasserstoff* fällt angesäuerte Lösungen nicht, färbt sie aber, unter Schwefelabscheidung, blau. *Schwefelammonium* färbt braun, beim Ansäuern mit Salzsäure, besser mit Schwefelsäure, fällt braunes Dreifach-Schwefelvanad, in überschüssigem Schwefelammonium mit rothbrauner Farbe löslich. *Ferrocyankalium* fällt grün, flockig, der Niederschlag löst sich nicht in Säuren, *Galläpfeltinctur* bewirkt in von überschüssiger Säure freien Lösungen nach einiger Zeit einen blauschwarzen Niederschlag. b. *Vanadsäure Salze.* Die neutralen Salze sind meist gelb, die der Alkalien und einige andere gehen beim Erwärmen mit Wasser in eine farblose Modification über. Die sauren Salze sind gelbroth. Die Salze vertragen Glühhitze, die meisten sind in Wasser, alle in Salpetersäure löslich. Die

vanadsauren Alkalien lösen sich in Wasser um so weniger, je mehr freies Alkali oder Alkalisalz zugegen ist. Mit Säuren versetzt, färben sich die Lösungen gelb oder roth, *salpetersaures Silberoxyd*, *salpetersaures Quecksilberoxydul*, *Chlorbaryum* und *essigsäures Bleioxyd* erzeugen weisse, beziehungsweise gelbe, in Säuren leicht lösliche Niederschläge, *Schwefelammonium* wirkt wie auf die sauren Lösungen, *Ferrocyankalium* fällt gelb, *Galläpfelinctur* färbt, insbesondere die Lösungen der sauren vanadsauren Alkalien, tief schwarz. — Sättigt man die Auflösung eines vanadsauren Alkalis mit *Chlorammonium*, so scheidet sich alle Vanadsäure als in Salmiaksolution unlösliches weisses vanadsaures Ammon aus (besonders charakteristische Reaction). Der Niederschlag liefert beim Glühen Vanadsäure oder ein Gemenge derselben mit Vanadoxyd. — Schüttelt man eine angesäuerte Lösung eines vanadsauren Alkalis mit *Wasserstoffhyperoxyd*, so nimmt die Lösung eine rothe Farbe an. Fügt man Aether zu und schüttelt, so behält die Lösung ihre Farbe, der Aether bleibt ungefärbt (sehr empfindliche Reaction) (Werther). *Borax* löst die Vanadsäure in innerer und äusserer Flamme zur klaren Perle, in äusserer Flamme ist sie farblos, bei grösseren Mengen gelb, in innerer schön grün, bei grösserem Zusatz heiss bräunlich erscheinend und erst beim Erkalten grün.

§. 114.

Fünfte Gruppe.

Häufiger vorkommende Oxyde: Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd.

Seltener vorkommende Oxyde: Oxyde des Palladiums, Rhodiums, Osmiums, Rutheniums.

Eigenschaften der Gruppe. Die den angeführten Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle sind sowohl in verdünnten Säuren als auch in alkalischen Schwefelmetallen *) unlöslich; es werden daher die Lösungen dieser Oxyde durch Schwefelwasserstoff vollständig niedergeschlagen, gleichgültig, ob sie neutral sind, ob sie freie Säure oder freies Alkali enthalten. — Der Umstand, dass die Lösungen der Oxyde der fünften Gruppe auch bei Anwesenheit einer freien stärkeren Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, unterscheidet sie von den Oxyden der vierten, wie überhaupt von den Oxyden aller früheren Gruppen.

Zu besserer Uebersicht bringen wir die häufiger vorkommenden Oxyde dieser Gruppe in zwei Abtheilungen und unterscheiden:

1. Durch Salzsäure fällbare Oxyde, nämlich Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Bleioxyd;
2. durch Salzsäure nicht fällbare Oxyde, als Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd.

Auf das Blei muss bei beiden Abtheilungen Rücksicht genommen werden, da die Schwerlöslichkeit seiner Chlorverbindung Verwechslung

*) Vergleiche jedoch Kupferoxyd und Quecksilberoxydul und -Oxyd, bei welchen der letztere Satz nur theilweise wahr ist.

mit Quecksilberoxydul und Silberoxyd möglich macht, aber kein Mittel zu vollständiger Abscheidung von den Oxyden der zweiten Abtheilung an die Hand gibt.

Besondere Reactionen der häufiger vorkommenden Oxyde.

Erste Abtheilung: durch Salzsäure fällbare Oxyde.

§. 115.

a. Silberoxyd (AgO).

1. Das metallische Silber ist weiss, sehr glänzend, mässig hart, sehr dehnbar, ziemlich schwer schmelzbar. Es oxydirt sich nicht beim Schmelzen an der Luft. Salpetersäure löst das Silber leicht, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure nicht.

2. Das Silberoxyd ist ein graubraunes, in Wasser nicht ganz unlösliches, in verdünnter Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Es bildet kein Hydrat. Beim Erhitzen zerfällt es, ebenso wie das schwarze Silberoxydul (Ag_2O) und das Silberhyperoxyd (AgO_2), in Sauerstoff und metallisches Silber.

3. Die Salze des Silberoxyds sind nicht flüchtig, farblos; am Licht werden viele schwarz. Die löslichen verändern im neutralen Zustande Pflanzenfarben nicht und werden beim Glühen zersetzt.

4. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schlagen schwarzes, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliches Schwefelsilber (AgS) nieder, welches von kochender Salpetersäure leicht zersetzt und unter Abscheidung von Schwefel gelöst wird.

5. Kali und Natron fällen Silberoxyd in Form eines graubraunen Pulvers, welches im Ueberschuss der Fällungsmittel nicht, in Ammon aber leicht löslich ist.

6. Ammon, wenn es in ganz geringer Menge zu neutralen Silberoxydlösungen gesetzt wird, fällt Silberoxyd als braunen, im Ueberschuss des Ammons leicht löslichen Niederschlag. Saure Silberlösungen werden nicht gefällt.

7. Salzsäure und lösliche Chlormetalle erzeugen einen weissen, käsig-niederschlag von Chlorsilber (AgCl). Bei sehr grosser Verdünnung lässt er die Flüssigkeit anfangs nur bläulichweiss opalisirend erscheinen, bei längerem Stehen an einem warmen Orte aber sammelt sich das Chlorsilber am Boden des Gefässes. Das weisse Chlorsilber wird unter Einfluss des Lichtes, unter Chlorverlust, erst violett, endlich schwarz; es löst sich nicht in Salpetersäure, leicht in Ammon zu Chlorsilber-Ammoniak. Aus dieser Verbindung wird es durch Säuren wieder ausgeschieden. Concentrirte Salzsäure und concentrirte Lösungen alkalischer Chlormetalle lösen, namentlich beim Erhitzen, Chlorsilber in sehr merklicher

Menge auf; beim Verdünnen der Lösungen scheidet sich jedoch dasselbe wieder aus. Beim Erhitzen schmilzt das Chlorsilber ohne Zersetzung zu einer nach dem Erkalten durchscheinenden, hornartigen Masse.

8. Werden Silberverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man weisse, glänzende, dehnbare Metallkugeln unter gleichzeitiger Bildung eines schwachen dunkelrothen Beschlages, oder auch ohne einen solchen.

§. 116.

b. Quecksilberoxydul (Hg_2O).

1. Das metallische Quecksilber ist grauweiss, spiegelnd, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt bei -39°C ., siedet bei 360°C . Es löst sich in Salzsäure nicht, in verdünnter kalter Salpetersäure zu salpetersaurem Oxydul, in concentrirter heisser zu salpetersaurem Oxyd.

2. Das Quecksilberoxydul ist ein schwarzes, beim Erhitzen unter Zersetzung flüchtiges, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Es bildet kein Hydrat.

3. Die Quecksilberoxydulsalze verflüchtigen sich beim Glühen, unter Zersetzung. Quecksilberchlorür und Quecksilberbromür verflüchtigen sich unzersetzt. Die Quecksilberoxydulsalze sind grösstentheils farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus; das salpetersaure Quecksilberoxydul zerfällt beim Behandeln mit viel Wasser in hellgelbes, unlösliches basisches und in lösliches saures Salz.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken schwarze, in verdünnten Säuren wie auch in Schwefelammonium und in Cyankalium unlösliche Niederschläge von Quecksilbersulfür (Hg_2S). Einfach-Schwefelnatrium löst es, bei Gegenwart von etwas Aetznatron, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, Zweifach-Schwefelnatrium ohne solche; die Lösung enthält Quecksilbersulfid (HgS). An kochende concentrirte Salpetersäure gibt der Niederschlag Quecksilber ab unter Bildung der weissen Doppelverbindung HgO , NO_5 + 2HgS , — von Königswasser wird das Halbschwefelquecksilber leicht zersetzt und gelöst.

5. *Kali*, *Natron* und *Ammon* bewirken schwarze, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge. Die durch fixe Alkalien entstehenden Niederschläge sind Quecksilberoxydul, die durch Ammon entstehenden sind basische, Ammoniak oder Amid enthaltende Salze.

6. *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* schlagen Quecksilberchlorür (Hg_2Cl) als blendend weisses, feines Pulver nieder. Kalte Salzsäure und kalte Salpetersäure nehmen dasselbe nicht auf; wird es aber mit diesen Säuren lange gekocht, so löst es sich, wenn auch sehr schwierig und langsam, indem es von Salzsäure unter Abscheidung von metallischem Quecksilber in Quecksilberchlorid umgewandelt wird, von Sal-

petersäure aber in Quecksilberchlorid und salpetersaures Oxyd. Königswasser und Chlorwasser lösen das Quecksilberchlorür leicht auf, indem sie es in Chlorid verwandeln. — Ammon und Kali zersetzen das Quecksilberchlorür; ersteres scheidet eine Verbindung von Quecksilber-Amidür mit Quecksilber-Chlorür (Hg_2NH_2 , Hg_2Cl), letzteres Oxydul ab.

7. Bringt man auf *blankes Kupfer* einen Tropfen einer neutralen oder schwach sauren Quecksilberoxydullösung, wäscht nach einiger Zeit ab und reibt den Fleck mit Wolle, Papier u. dergl. gelinde, so erscheint er silberweiss, metallglänzend. Bei schwachem Erhitzen verschwindet die scheinbare Versilberung, indem sich das ausgeschiedene Quecksilber verflüchtigt.

8. *Zinnchlorür* bewirkt in Quecksilberoxydullösungen einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber, der sich zu Quecksilberkügelchen vereinigen lässt, wenn man, nach dem Absitzen, die Flüssigkeit abgiesst und den Niederschlag mit Salzsäure, der man auch wohl noch etwas Zinnchlorür zusetzt, kocht.

9. Werden wasserfreie Quecksilberverbindungen mit wasserfreiem *kohlensaurem Natron* innig gemengt und, mit einer Schicht von kohlensaurem Natron überdeckt, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre stark erhitzt, so tritt stets eine Zersetzung in der Art ein, dass metallisches Quecksilber frei wird. Es legt sich oberhalb der erhitzten Stelle als grauer Sublimat an. Reibt man denselben mit einem Glasstäbchen, so vereinigen sich die feinen Quecksilbertheilchen zu grösseren Kügelchen.

§. 117.

c. Bleioxyd (PbO).

1. Das metallische Blei ist bläulichgrau, auf frischem Schnitt glänzend, weich, dehnbar, leicht schmelzbar, in Weissglühhitze verdampfbar. Auf der Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen, beschlägt es die Kohle mit gelbem Oxyd. Von Salzsäure und mässig concentrirter Schwefelsäure wird es, selbst in der Wärme, nur wenig angegriffen, verdünnte Salpetersäure dagegen löst es, namentlich beim Erhitzen, leicht.

2. Das Bleioxyd ist ein gelbes oder röthlichgelbes, heiss braunroth erscheinendes, in Glühhitze schmelzbares Pulver. Sein Hydrat ist weiss. Von Salpetersäure und Essigsäure werden beide leicht gelöst. Das Bleisuboxyd (Pb_2O) ist schwarz, die Mennige (2PbO , PbO_2) roth, das sogenannte Bleisesquioxid (PbO , PbO_2) hellbraun, das Hyperoxyd (PbO_2) braun. Diese alle gehen beim Glühen an der Luft in Oxyd über. Das Hyperoxyd löst sich nicht beim Erwärmen mit Salpetersäure, aber leicht, wenn man etwas Weingeist zufügt. Die Lösung enthält salpetersaures Oxyd.

3. Die Bleioxydsalze sind nicht flüchtig, meist farblos; die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und zersetzen sich beim

Glühen. Chlorblei, bei Luftzutritt gegläht, verdampft zum Theil, Bleioxyd-Chlorblei zurücklassend.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken schwarze, in kalten verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelblei (PbS). Von heisser Salpetersäure wird dasselbe zerlegt. War dieselbe verdünnt, so erhält man, unter Abscheidung des Schwefels, alles Blei als salpetersaures Bleioxyd in Lösung, — war sie rauchend, so wird auch der Schwefel vollständig oxydirt und man erhält nur unlösliches schwefelsaures Bleioxyd, — war sie von mittlerer Concentration, so machen sich beide Processe geltend, d. h. ein Theil des Bleies wird als salpetersaures Bleioxyd gelöst, der Rest als schwefelsaures Bleioxyd, zugleich mit dem unoxydirten Schwefel, abgeschieden. — Enthält eine Bleilösung ein grosses Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser oder nach Abstumpfung der Säure durch ein Alkali ein Niederschlag. — Fällt man eine Bleilösung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von viel freier Salzsäure, so entsteht zuweilen ein rother Niederschlag von Chlorblei-Schwefelblei, der jedoch durch überschüssigen Schwefelwasserstoff allmählich in schwarzes Schwefelblei verwandelt wird.

5. *Kali*, *Natron* und *Ammon* fällen basische Salze in Form weisser Niederschläge, welche in Ammon unlöslich, in Kali und Natron aber löslich sind. In Auflösungen von essigsäurem Bleioxyd bringt (kohlenstoffsaures) Ammon nicht sogleich einen Niederschlag hervor, indem sich lösliches drittelessigsäures Bleioxyd bildet.

6. *Kohlensaures Natron* fällt basisch kohlensaures Bleioxyd [z. B. $6 (\text{PbO}, \text{CO}_2) + \text{PbO}, \text{HO}$] als weissen, im Uebermaass des Fällungsmittels, namentlich beim Erwärmen, nicht ganz unlöslichen, in Cyankalium aber unlöslichen Niederschlag.

7. *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* erzeugen in concentrirter Lösung schwere, weisse, in vielem Wasser, besonders beim Erhitzen, lösliche Niederschläge von Chlorblei (PbCl). Dasselbe wird von Ammon in basisches Chlorblei ($\text{PbCl}, 3 \text{PbO} + \text{HO}$) verwandelt, welches ebenfalls ein weisses, aber in Wasser fast ganz unlösliches Pulver darstellt. In verdünnter Salpetersäure und Salzsäure ist das Chlorblei schwieriger löslich als in Wasser.

8. *Schwefelsäure*, auch *schwefelsaure Salze*, bewirken weisse, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliche Niederschläge von schwefelsäurem Bleioxyd (PbO, SO_3). Die Fällung erfolgt aus verdünnten Lösungen und namentlich solchen, welche viel freie Säure enthalten, erst nach einiger, oft erst nach längerer Zeit. Es ist zweckmässig, einen ziemlichen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zuzusetzen. Die Empfindlichkeit der Reaction wird dadurch gesteigert, indem das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Schwefelsäure unlöslicher ist als in Wasser. Am besten gelingt die Abscheidung kleiner Mengen von schwefel-

saurem Bleioxyd, wenn man nach dem Zusatz der Schwefelsäure im Wasserbade so weit als möglich verdampft und dann den Rückstand mit Wasser oder besser noch — sofern dies zulässig — mit Weingeist übergiesst. Von concentrirter Salpetersäure wird das schwefelsaure Bleioxyd etwas aufgenommen, — kochende, concentrirte Salzsäure löst es etwas schwierig, Kalilauge leichter auf. Auch in den Lösungen einiger Ammonsalze, namentlich der des essigsäuren Ammons, löst es sich ziemlich leicht, verdünnte Schwefelsäure fällt es wieder daraus.

9. *Chromsaures Kali* erzeugt einen gelben, in Kali leicht löslichen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd (PbO , CrO_3).

10. Bleiverbindungen geben, mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, sehr leicht weiche, dehnbare Metallkügelchen. Gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit einem gelben Anflug von Bleioxyd.

§. 118.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Metalloxyde der ersten Abtheilung der fünften Gruppe sind in den entsprechenden Chlorverbindungen am deutlichsten charakterisirt, indem uns das verschiedene Verhalten dieser letzteren zu Wasser und Ammon sowohl Erkennung als auch Scheidung derselben gestattet. Kocht man nämlich den die drei Chlorometalle enthaltenden Niederschlag mit etwas viel Wasser, oder übergiesst man ihn wiederholt auf dem Filter mit siedendem Wasser, so löst sich das Chlorblei auf, während Chlorsilber und Quecksilberchlorür ungelöst bleiben. Behandelt man alsdann diese mit Ammon, so wird das Quecksilberchlorür in den oben genauer bezeichneten schwarzen, im Ueberschuss des Ammons unlöslichen Niederschlag verwandelt, während sich das Chlorsilber im Ammon leicht löst und aus dieser Lösung beim Zusatz von Salpetersäure wieder niederfällt. (Bei kleinen Quantitäten ist es gut, zuvor den grössten Theil des Ammons durch Erhitzen zu verjagen.) — In der wässrigen Chlorbleilösung lässt sich das Blei durch Schwefelsäure leicht entdecken.

Zweite Abtheilung der häufiger vorkommenden Oxyde der fünften Gruppe.
Durch Salzsäure nicht fällbare Oxyde.

§. 119.

a. Quecksilberoxyd (HgO).

1. Das Quecksilberoxyd erscheint entweder hochroth, krystallinisch, beim Zerreiben ein mattes gelbrothes Pulver gebend, oder, aus der Lösung des salpetersäuren Oxyds oder des Chlorids gefällt, als gelbes Pulver. Das Quecksilberoxyd ist in Wasser nicht ganz unlöslich, es wird

im Lichte grau, beim Erhitzen nimmt es vorübergehend eine dunklere Farbe an, in schwacher Glühhitze zerfällt es in Sauerstoff und Quecksilber. Von Salzsäure und Salpetersäure werden beide Modificationen leicht gelöst.

2. Die Salze des Quecksilberoxyds verflüchtigen sich beim Glühen unter Zersetzung, Quecksilber-Chlorid, -Bromid und -Jodid unzersetzt, auch beim Kochen von Quecksilberchloridlösung verflüchtigt sich solches mit den Wasserdämpfen. Die Salze sind meistentheils farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus. Das salpetersaure und das schwefelsaure Quecksilberoxyd werden durch viel Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze zersetzt.

3. Wird *Schwefelwasserstoffwasser* oder *Schwefelammonium* in sehr geringer Menge zu Quecksilberoxydlösungen gesetzt, so erhält man nach dem Umschütteln einen völlig weissen Niederschlag; ein etwas grösserer Zusatz bewirkt, dass der Niederschlag gelb, orange bis braunroth wird; ein Ueberschuss der Fällungsmittel aber erzeugt ein rein schwarzes Präcipitat von Quecksilbersulfid (HgS). Diese je nach der Menge des Schwefelwasserstoffs eintretende Farbenveränderung des Niederschlages unterscheidet das Quecksilberoxyd von allen anderen Körpern. Sie hat ihre Begründung darin, dass zuerst eine weisse Doppelverbindung von Quecksilbersulfid mit unzersetzttem Quecksilberoxydsalz (bei Quecksilberchlorid z. B. $\text{HgCl} + 2\text{HgS}$) entsteht, welche dann in an Sulfid reichere gelbe und braune Verbindungen und endlich in reines Sulfid übergeht. — Das Quecksilbersulfid wird von Schwefelammonium nur in geringen Spuren gelöst, am wenigsten löst sich, wenn man mit gelbem Schwefelammonium heiss digerirt. Kali und Cyankalium lösen das Quecksilbersulfid nicht, in Salzsäure und in Salpetersäure ist es selbst beim Kochen ganz unlöslich. Schwefelkalium und Schwefelnatrium nehmen es bei Gegenwart von etwas ätzendem Kali oder Natron vollständig auf, Königswasser zersetzt und löst es mit Leichtigkeit. — Enthält eine Quecksilberoxydlösung ein grosses Uebermaass von concentrirter Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach Zusatz von Wasser ein Niederschlag.

4. *Kali* bewirkt, in unzureichender Menge zu neutralen oder schwach sauren Quecksilberoxydlösungen gesetzt, einen rothbraunen, im Ueberschuss zugefügt, einen gelben Niederschlag. Der erstere ist ein basisches Salz, der gelbe hingegen Quecksilberoxyd. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst die Niederschläge nicht auf. In sehr sauren Auflösungen tritt die Reaction entweder nicht, oder nur unvollständig ein; bei Gegenwart von Ammonsalzen entstehen weder rothbraune, noch gelbe, sondern weisse Niederschläge. Der, welcher bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak aus Quecksilberchloridlösung gefällt wird, steht in seiner Zusammensetzung dem in 5. aufgeführten Niederschlage nahe.

5. *Ammon* bewirkt ganz ähnliche weisse Niederschläge, wie Kali bei Gegenwart von Salmiak; so fällt es z. B. aus Sublimatlösung Quecksilberchlorid-Quecksilberamid ($\text{HgCl} + \text{HgNH}_2$).

6. *Zinnchlorür* bewirkt, in geringer Menge zu Quecksilberchloridlösung oder zur Lösung eines Quecksilberoxydsalzes bei Gegenwart von Salzsäure gesetzt, Abscheidung von Quecksilberchlorür ($2 \text{ HgCl} + \text{SnCl} = \text{Hg}_2\text{Cl} + \text{SnCl}_2$); setzt man eine grössere Menge des Reagens zu, so wird das erst gefällte Chlorür zu Metall reducirt ($\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{SnCl} = \text{Hg}_2 + \text{SnCl}_2$). Der zuerst weisse Niederschlag wird daher grau und lässt sich — nach dem Absitzen — durch Kochen mit Salzsäure und etwas Zinnchlorür zu Kügelchen vereinigen.

7. Bringt man in eine mit Salzsäure angesäuerte Quecksilberoxydlösung ein kleines galvanisches Element, gebildet aus einem Platinblech und einem Stanniolblatt, welche an einem Ende durch eine kleine Holzklammer zusammengehalten werden und sich sonst nicht berühren, so schlägt sich allmählich alles Quecksilber — und zwar vorzugsweise auf dem Platinblech — nieder. Rollt man das herausgenommene, nach dem Trocknen, zusammen und glüht es in einer Glasröhre stark, so erhält man ein Sublimat von Quecksilberkügelchen, welche sich schon so, besser aber noch mit dem Mikroskope, erkennen lassen. Beim Erhitzen mit etwas Jod gehen sie in rothes Quecksilberjodid über (van den Broek).

8. Zu metallischem *Kupfer* und mit kohlensaurem Natron gemengt beim Erhitzen in einer Glasröhre, verhalten sich die Quecksilberoxydsalze wie die des Oxyduls.

§. 120.

b. *Kupferoxyd* (CuO).

1. Das metallische Kupfer hat eigenthümlich rothe Farbe und starken Glanz, ist mässig hart, dehnbar, schmilzt ziemlich schwer, überzieht sich in Berührung mit Wasser und Luft mit grünem, basisch kohlensaurem Oxyd, beim Glühen an der Luft mit Oxydul und Oxyd. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst sich das Kupfer selbst beim Kochen nicht oder kaum, in Salpetersäure leicht. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwicklung von schwefliger Säure in schwefelsaures Oxyd.

2. Das Kupferoxydul ist roth, sein Hydrat gelb, beide gehen — an der Luft geglüht — in Oxyd über. Beim Behandeln des Oxyduls mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich metallisches Kupfer aus, während sich schwefelsaures Kupferoxyd löst, beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich weisses Kupferchlorür, welches sich in einem Ueberschuss der Säure löst, aus dieser Lösung aber durch Wasser wieder gefällt wird.

3. Das Kupferoxyd ist ein schwarzes, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat (CuO, HO) ist hellblau. In Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sich beide mit Leichtigkeit.

4. Die neutralen Kupferoxydsalze sind meistens in Wasser löslich, die löslichen röthen Lackmus und erleiden, mit Ausnahme des Kupfer-

vitriols, welcher eine etwas höhere Temperatur verträgt, schon in gelinder Glühhitze eine Zersetzung. Sie haben meist im wasserfreien Zustande eine weisse, im wasserhaltigen eine blaue oder grüne Farbe, welche ihre Lösungen noch bei ziemlicher Verdünnung zeigen.

5. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* erzeugen in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen braunschwarze Niederschläge von Kupfersulfid (CuS). Dasselbe löst sich weder in verdünnten Säuren, noch in kaustischen Alkalien. Heisse Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelnatrium nehmen es nicht oder doch nur sehr wenig auf; in Schwefelammonium aber löst sich etwas mehr, namentlich wenn dasselbe sehr gelb ist und heiss einwirkt, daher dieses Reagens zur Trennung des Kupfersulfids von anderen Schwefelmetallen weniger geeignet ist. Von kochender Salpetersäure wird das Schwefelkupfer leicht zersetzt und gelöst, von kochender verdünnter Schwefelsäure dagegen gar nicht. Cyankaliumlösung nimmt es vollständig auf. — Enthält eine Kupferlösung ein Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser ein Niederschlag.

6. *Kali* oder *Natron* bewirkt einen hellblauen, voluminösen Niederschlag von Kupferoxydhydrat (CuO, HO). Derselbe wird bei Ueberschuss des Fällungsmittels, wenn die Lösungen sehr concentrirt sind, nach einiger Zeit schon in der Kälte, sogleich aber beim Kochen mit der (nöthigenfalls verdünnten) Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, schwarz und verliert seine voluminöse Beschaffenheit. Das Oxydhydrat CuO, HO geht dabei in das wasserärmere Hydrat $3\text{CuO}, \text{HO}$ über.

7. *Kohlensaures Natron* fällt wasserhaltiges basisch kohlen-saures Kupferoxyd ($\text{CuO}, \text{CO}_2 + \text{CuO}, \text{HO}$) als grünlich blauen, beim Kochen in braunschwarzes Oxydhydrat übergehenden, in Ammon zu einer lasurblauen, in Cyankalium zu einer farblosen Flüssigkeit löslichen Niederschlag.

8. *Ammon* bewirkt, in geringer Menge zur Lösung neutraler Kupferoxydsalze gesetzt, einen grünlich blauen Niederschlag eines basischen Kupfersalzes. Derselbe löst sich in mehr zugesetztem Ammon sehr leicht zu einer vollkommen klaren, prächtig lasurblauen Flüssigkeit, welche ihre Farbe dem entstandenen basischen Kupferoxydammoniaksalz verdankt. So bildet sich z. B. bei schwefelsaurem Kupferoxyd: $\text{NH}_3, \text{CuO} + \text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$. In Lösungen, welche eine gewisse Menge freier Säure enthalten, entsteht durch Ammon kein Niederschlag, sondern es tritt, sobald letzteres vorwaltet, sogleich die lasurblaue Färbung ein. Dieselbe ist nur bei grosser Verdünnung nicht mehr sichtbar. Kali bewirkt in einer solchen blauen Lösung in der Kälte erst nach längerem Stehen einen Niederschlag von blauem Oxydhydrat, beim Kochen aber wird dadurch der gesammte Kupfergehalt als schwarzes Oxydhydrat gefällt. Kohlensaures Ammon zeigt zu Kupfersalzen dasselbe Verhalten wie reines Ammon.

NB. Bei Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Säuren werden die Kupfersalze durch reine oder kohlensaure Alkalien nicht gefällt, die entstehenden alkalischen Lösungen sind tief blau. In Zucker oder ähnliche organische Substanzen enthaltenden Lösungen bewirken ätzende Alkalien im Ueberschuss derselben lösliche Fällungen, kohlensaures Natron aber gibt einen bleibenden Niederschlag.

9. *Ferrocyankalium* erzeugt bei mässiger Verdünnung einen roth-braunen Niederschlag von Ferrocyan kupfer (Cu_2, Cfy), bei sehr starker Verdünnung dagegen nur eine röthliche Färbung. Der Niederschlag ist in verdünnten Säuren unlöslich, von Kali aber wird er zersetzt.

10. *Metallisches Eisen* überzieht sich in Berührung mit Kupferlösungen, wenn diese concentrirt sind, fast augenblicklich, bei grosser Verdünnung aber erst nach einiger Zeit mit einem kupferrothen Ueberzug von metallischem Kupfer. Etwas freie Säure beschleunigt die Reaction. — Giesst man eine Kupfer und etwas freie Salzsäure enthaltende Flüssigkeit in ein *Platinschälchen* (den Deckel eines Tiegels) und bringt ein Stückchen *Zink* hinzu, so überzieht sich die blanke Platinfläche sehr bald mit einem auch bei sehr verdünnten Lösungen deutlichen Kupferüberzug. — Statt dieser Combination kann man auch einen starken *Platindraht* in die schwach angesäuerte Lösung stellen, dessen Ende spiralförmig gewunden ist, und in dessen Spirale man ein Stückchen Eisen draht gesteckt hat. Nach längerer Einwirkung zeigt sich der Platindraht mit Kupfer überzogen.

11. Werden Kupferverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlen grubchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man ohne gleichzeitigen Beschlag regulinisches Kupfer, das man stets am besten erkennt, wenn man die Masse sammt den sie umgebenden Kohletheilchen in einem kleinen Mörser mit Wasser zerreibt und das Kohlenpulver abschlämmt. Die kupferrothen Metallfitterchen bleiben alsdann zurück.

12. Bringt man Kupfer, eine Kupfer enthaltende Legirung, eine Spur eines Kupfersalzes, ja nur einen mit dem Ohr in ganz verdünnte Kupferlösung getauchten Platindraht in den Schmelzraum der *Gasflamme* oder in die innere *Löthrohrflamme*, so färbt sich die obere oder äussere Flamme prächtig smaragdgrün. Zusatz von Salzsäure zur Probe oder Lösung steigert die Schönheit dieser höchst empfindlichen Reaction. Die Flamme erscheint dann aussen azurblau.

13. *Borax* und *Phosphorsalz* lösen in der äusseren Gas- oder Löthrohrflamme Kupferoxyd leicht. Die Perlen erscheinen heiss grün, kalt blau. In der inneren Flamme wird die Boraxperle farblos, die Phosphorsalzperle dunkelgrün; beide nehmen erstarrend braunrothe Farbe an.

§. 121.

c. Wismuthoxyd (BiO_3).

1. Das metallische Wismuth ist röthlich zinnweiss, von mässigem Glanz, mittelmässig hart, spröde, schmilzt leicht, beschlägt beim Schmelzen

auf Kohle dieselbe mit gelbem Oxyd, löst sich leicht in Salpetersäure, kaum in Salzsäure, nicht in verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Wismuth unter Entbindung von schwefliger Säure in schwefelsaures Oxyd.

2. Das Wismuthoxyd ist ein gelbes, beim Erhitzen vorübergehend dunkelgelb werdendes, in der Rothglühhitze schmelzbares Pulver. Das Wismuthoxydhydrat ist weiss. Beide werden von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure leicht gelöst. Das grauschwarze Wismuthoxydul (BiO_2) und die rothe Wismuthsäure (BiO_3) gehen beim Glühen an der Luft in Oxyd, beim Erhitzen mit Salpetersäure in salpetersaures Oxyd über.

3. Die Wismuthoxydsalze sind nicht flüchtig, die meisten werden beim Glühen zersetzt; Chlorwismuth ist flüchtig. Die Wismuthoxydsalze sind farblos oder weiss, in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und werden durch viel Wasser in der Art zerlegt, dass sich unlösliche basische Salze abscheiden, der grösste Theil der Säure aber nebst etwas Wismuthoxyd in Lösung bleibt.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken in neutralen und sauren Lösungen schwarze, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelwismuth (BiS_3). Kochende Salpetersäure zersetzt und löst es leicht. Wismuthlösungen, welche einen sehr bedeutenden Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, werden erst nach dem Verdünnen mit Wasser von Schwefelwasserstoff gefällt.

5. *Kali* und *Ammon* fällen Wismuthoxydhydrat als weissen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag.

6. *Kohlensaures Natron* und *kohlensaures Ammon* fällen basisch kohlensaures Wismuthoxyd ($\text{BiO}_3, \text{CO}_2$) als weissen, voluminösen, im Ueberschuss der Fällungsmittel sowie in Cyankalium unlöslichen Niederschlag. Erwärmen begünstigt die Fällung.

7. *Zweifachchromsaures Kali* schlägt chromsaures Wismuthoxyd ($\text{BiO}_3, 2\text{CrO}_3$) als gelbes Pulver nieder. Dasselbe unterscheidet sich von chromsaurem Bleioxyd dadurch, dass es in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, in Kali unlöslich ist.

8. *Verdünnte Schwefelsäure* fällt eine nur einigermaassen verdünnte Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd nicht. Verdampft man bei Schwefelsäureüberschuss im Wasserbade zur Trockne, so bleibt eine weisse, in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser stets klar lösliche Salzmasse (charakteristischer Unterschied von Bleioxyd). Bei längerem Stehen dieser Lösung scheidet sich (aber oft erst nach Tagen) basisch schwefelsaures Wismuthoxyd ($\text{BiO}_3, \text{SO}_3 + 2\text{aq.}$) in weissen, mikroskopischen, nadelförmigen Kryställchen ab, welche sich in Salpetersäure lösen.

9. Die Reaction, welche das Wismuthoxyd besonders auszeichnet, ist die Zerlegbarkeit seiner neutralen Salze durch *Wasser* unter Abschei-

dung basischer unlöslicher Salze. Wird daher eine Wismuthlösung mit vielem Wasser verdünnt, so entsteht, wenn keine zu grosse Menge freier Säure zugegen ist, sogleich ein blendend weisser Niederschlag. Bei Chlorwismuth ist die Reaction am empfindlichsten, indem das basische Chlorwismuth ($\text{BiCl}_3, 2\text{BiO}_3$) in Wasser fast absolut unlöslich ist. Entsteht in salpetersauren Lösungen, in Folge der Anwesenheit einer zu grossen Menge freier Säure, durch Wasser kein Niederschlag, so entsteht er doch fast immer sogleich, wenn man Chlornatriumlösung oder Chlorammoniumlösung zufügt. Weinsteinsäure verhindert die Fällung der Wismuthlösungen durch Wasser nicht.

10. Werden Wismuthverbindungen mit *Soda* gemengt im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, so erhält man spröde, unter dem Hammer zerspringende Wismuthkörner. Gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit einem geringen, heiss orangefarbigem, kalt gelben Anflug von Oxyd.

§. 122.

d. Cadmiumoxyd (CdO).

1. Das metallische Cadmium ist zinnweiss, glänzend, nicht sehr hart, dehnbar, schmilzt unter der Rothglühhitze, verdampft etwas über dem Siedepunkte des Quecksilbers, lässt sich daher in einer Glasröhre leicht sublimiren. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit braunem, die Kohle beschlagendem Rauche von Oxyd. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es unter Wasserstoffentwicklung auf, am leichtesten aber wird es von Salpetersäure gelöst.

2. Das Cadmiumoxyd ist ein braunes, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat ist weiss. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind beide leicht auflöslich.

3. Die Cadmiumoxydsalze sind farblos oder weiss, zum Theil in Wasser löslich. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und werden beim Glühen zersetzt.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen lebhaft gelbe, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium (Unterschied von Kupfer) unlösliche Niederschläge von Schwefelcadmium (CdS). Kochende Salpetersäure sowie kochende Salzsäure und kochende verdünnte Schwefelsäure (Unterschied von Kupfer) zersetzen und lösen es mit Leichtigkeit. Lösungen mit zu grossem Säureüberschuss werden durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Verdünnen gefällt.

5. *Kali* oder *Natron* bewirken einen weissen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat (CdO, HO).

6. *Ammon* schlägt ebenfalls weisses Oxydhydrat nieder, überschüssiges *Ammon* aber löst den Niederschlag wieder leicht und vollständig zur farblosen Flüssigkeit auf.

7. *Kohlensaures Natron* und *kohlensaures Ammon* bewirken weisse, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von kohlensaurem Cadmiumoxyd (CdO, CO_2). Ammonsalze beeinträchtigen die Fällung wesentlich, freies *Ammon* hindert sie. Von Cyankaliumlösung wird der Niederschlag leicht aufgenommen. Aus verdünnten Lösungen setzt er sich erst bei längerem Stehen ab, Erwärmen befördert die Abscheidung wesentlich.

8. Werden Cadmiumverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, so beschlägt sich die Kohle, indem das reducirte Metall sogleich wieder verflüchtigt und beim Durchgange durch die äussere Flamme oxydirt wird, mit einem braungelben Anflug von Cadmiumoxyd, der sich am deutlichsten nach dem Erkalten wahrnehmen lässt.

§. 123.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Metalloxyde der zweiten Abtheilung der fünften Gruppe können, wie angeführt, vom Quecksilberoxydul und Silberoxyd durch Salzsäure vollständig, vom Bleioxyd aber nur unvollständig geschieden werden. Spuren von Quecksilberoxydsalz, welche anfangs von dem gefällten Chlorsilber durch Flächenanziehung zurückgehalten werden, gehen beim Auswaschen vollständig in Lösung über (G. J. Mulder). — Das Quecksilberoxyd ist von den anderen durch die Unlöslichkeit der ihm entsprechenden Schwefelungsstufe in kochender Salpetersäure unterschieden. Dieses Verhalten bietet ein bequemes Mittel zu seiner Trennung dar; man hat nur dabei zu beachten, dass man die Schwefelmetalle, bevor man sie mit Salpetersäure kocht, von etwa anwesendem Chlorwasserstoff oder Chlormetall durch Auswaschen vollständig befreit. Die Reactionen mit Zinnchlorür oder metallischem Kupfer, wie auch die auf trockenem Wege, lassen es ausserdem, wenn das Oxydul entfernt ist, mit Leichtigkeit erkennen. — Wählt man den nassen Weg, so bringt man das Schwefelquecksilber am besten in Lösung, indem man es mit Salzsäure und einem Körnchen chlorsauren Kalis erhitzt. — Von den noch übrigen Oxyden scheidet sich das Bleioxyd bei Zusatz von Schwefelsäure aus. Die Abscheidung ist am vollständigsten, wenn man die Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade verdampft, den Rückstand mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser verdünnt und das unlöslich gebliebene schwefelsaure Bleioxyd sogleich abfiltrirt. Dasselbe kann auf trockenem Wege nach §. 117. 10 oder auch auf folgende Weise näher ge-

prüft werden. Man übergiesst ein Theilchen mit etwas Lösung von chromsaurem Kali und erwärmt. Der weisse Niederschlag geht hierdurch in gelbes chromsaures Bleioxyd über. Wäscht man dieses aus, fügt etwas Kali- oder Natronlauge zu und erwärmt, so löst sich der Niederschlag klar auf, und säuert man nun mit Essigsäure an, so erhält man neuerdings einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd. — Nach Abscheidung des Quecksilber- und Bleioxyds lässt sich das Wismuthoxyd durch im Ueberschuss zugesetztes Ammon vom Kupfer- und Cadmiumoxyd trennen, da die letzteren im Ammonüberschuss löslich sind. Löst man den abfiltrirten Niederschlag auf einem Uhrglase in einem oder zwei Tropfen Salzsäure und setzt Wasser zu, so gereicht die entstehende milchige Trübung zur Bestätigung. — Die Gegenwart einer bedeutenden Menge von Kupferoxyd verräth sich leicht durch die blaue Farbe der ammoniakalischen Lösung. Kleinere Mengen entdeckt man, indem man diese fast zur Trockne verdampft, ein wenig Essigsäure und dann Ferrocyankalium zusetzt. — Die Trennung des Kupferoxyds vom Cadmiumoxyd bewerkstelligt man, indem man auf die Schwefelmetalle Cyankalium oder aber siedende verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure, 5 Thle. Wasser) einwirken lässt. Man fällt die Lösung beider durch Schwefelwasserstoff und trennt den Niederschlag durch Decantation oder Filtration von der Flüssigkeit. Behandelt man ihn dann mit etwas Wasser und einem Stückchen Cyankalium, so löst sich das Schwefelkupfer, während das gelbe Schwefelcadmium ungelöst bleibt; — kocht man den Niederschlag der gemengten Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure, so bleibt das Schwefelkupfer ungelöst, während sich das Schwefelcadmium löst. Im Filtrate erhält man daher durch Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelcadmium (A. W. Hofmann).

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Oxyde der fünften Gruppe.

§. 124.

a. **Palladiumoxydul** (PdO). Das Palladium kommt gediegen vor, zuweilen mit Gold und Silber legirt, selten, namentlich mit oder in Platinerzen. Die Farbe des Palladiums ist etwas dunkler als die des Platins, mit dem es im Uebrigen grosse Aehnlichkeit hat. Das Palladium schmilzt sehr schwer, läuft an der Luft in dunkler Glühhitze blau an, erhält aber, stärker geglüht, seinen Metallglanz und seine helle Farbe wieder. Es löst sich schwierig in reiner, etwas leichter in salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, sehr wenig in kochender concentrirter Schwefelsäure, wohl aber in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali, leicht in Königswasser. Seine Oxydationsstufen sind: Pd_2O (Palladiumsuboxyd), PdO (Oxydul) und PdO_2 (Oxyd). — Das Palladiumoxydul ist schwarz, sein Hydrat dunkelbraun, beide zerfallen, stark geglüht, in Sauerstoff und Metall. — Das Palladiumoxyd (PdO_2) ist schwarz, löst sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorür. Die Palladiumoxydulsalze sind meist in Wasser löslich, braun oder rothbraun, ihre Lösungen sind concentrirt rothbraun, verdünnt gelb, aus der des salpetersauren Oxyduls wird bei geringem Ueberschuss an Säure durch Wasser ein braunes basisches Salz gefällt. Beim Glühen werden so-

wohl die Sauerstoffsalze als das Chlorür zersetzt und hinterlassen Palladium. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fallen aus sauren oder neutralen Lösungen schwarzes Palladiumsulfür. Dasselbe löst sich nicht in Schwefelammonium, wohl aber in kochender Salzsäure, leicht in Königswasser. — Aus der Lösung des Chlorürs fällt: *Kali* braunes basisches, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliches Salz, — *Ammon* fleischrothes Palladiumchlorür-Ammoniak (PdCl, NH_3), in überschüssigem Ammon zur farblosen Flüssigkeit löslich, aus welcher Salzsäure gelbes krystallinisches Chlorpalladammonium ($\text{N Pd H}_3, \text{Cl}$) fällt. — *Cyanquecksilber* fällt gelblich weisses, gelatinöses, in Salzsäure und in Ammon lösliches Palladiumcyanür (besonders charakteristische Reaction). — *Zinnchlorür* erzeugt bei Abwesenheit freier Salzsäure einen braunschwarzen Niederschlag, bei Anwesenheit derselben eine erst rothe, dann braune, endlich grüne Lösung, welche bei Zusatz von Wasser bräunlich roth wird. — *Eisenwitriol* bewirkt eine sich an die Gefässwände absetzende Fällung von Palladium. — *Jodkalium* fällt schwarzes Palladiumjodür (besonders charakteristisch). — *Chlorkalium* fällt aus ganz concentrirten Lösungen Kalium-Palladiumchlorür ($\text{K Cl}, \text{Pd Cl}$) in goldgelben, in Wasser mit dunkelrother Farbe leicht löslichen, in absolutem Weingeist unlöslichen Nadeln. — *Salpetrigsaures Kali* bewirkt in nicht zu verdünnten Lösungen einen gelblichen krystallinischen, bei längerem Stehen röthlich werdenden, in viel Wasser löslichen Niederschlag.

b. **Rhodiumsesquioxyd (Rh_2O_3).** Das Rhodium kommt in geringer Menge in den Platinerzen vor. Fast silberweisses, sehr dehnbares, sehr schwer schmelzbares Metall oder — auf nassem Wege abgeschieden — graues Pulver. Letzteres nimmt beim Rothglühen an der Luft Sauerstoff auf, gibt ihn aber, stärker geglüht, wieder ab. Das Rhodium löst sich in keiner Säure, selbst in Königswasser nur dann, wenn es mit Platin, Kupfer etc., nicht wenn es mit Gold oder Silber legirt ist. Schmelzendes Phosphorsäurehydrat und schmelzendes saures schwefelsaures Kali lösen es zu Sesquioxidsalz auf. Das Rhodium bildet vier Oxydationsstufen: RhO (Oxydul), Rh_2O_3 (Sesquioxyd), RhO_2 (Oxyd) und die schwache Säure (RhO_4). Das Rhodiumsesquioxyd ist grau, es bildet ein gelbes und ein bräunlich schwarzes Hydrat, ist nicht in Säuren, wohl aber in den beim Metall genannten Schmelzmitteln löslich. Die Lösungen sind rosenroth. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fallen bei längerer Einwirkung, namentlich in der Wärme, braunes Schwefel-Rhodium, welches sich nicht in Schwefelammonium, wohl aber in kochender Salpetersäure löst. *Kalihydrat* in nicht zu grossem Ueberschuss zugesetzt, bewirkt in Sesquioxidlösungen sogleich einen gelben Niederschlag von Sesquioxidhydrat ($\text{Rh}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$), der bei gewöhnlicher Temperatur in Kaliüberschuss löslich ist; beim Kochen der gelben Lösung schlägt sich schwarzbraunes $\text{Rh}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ nieder. — In den Lösungen des Sesquichlorids entsteht durch Kalihydrat anfänglich keine Fällung, bei Zusatz von Alkohol aber scheidet sich bald schwarzes $\text{Rh}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ aus (Claus). *Ammon* bewirkt nach einiger Zeit einen gelben, in Salzsäure löslichen Niederschlag. *Zink* fällt schwarzes metallisches Rhodium. Beim Erhitzen mit *salpetrigsaurem Kali* wird Rhodiumsesquichloridlösung gelb und scheidet ein orangegelbes, wenig in Wasser, aber leicht in Salzsäure lösliches Pulver ab, während ein anderer Theil des Rhodiums in ein gelbes, in Wasser lösliches, durch Alkohol fällbares Salz übergeht (Gibbs). Alle festen Rhodiumverbindungen liefern, in *Wasserstoff* geglüht, Metall, welches durch seine Unlöslichkeit in Königswasser, seine Löslichkeit in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali und das Verhalten dieser Lösung zu Kali und Alkohol gut charakterisirt ist.

c. **Oxyde des Osmiums.** Das Osmium kommt in den Platinerzen als Osmium-Iridium etc. selten vor. Schwarzes Pulver, oder grau metallglänzend, nicht schmelzbar. Sowohl das Metall als das Oxydul (OsO) und Oxyd (OsO_2) oxydiren sich, an der Luft erhitzt, leicht und liefern sich verflüchtigende Osmiumsäure (OsO_4), welche sich durch einen äusserst stechenden, unangeneh-

men, dem Chlor und Jod ähnlichen Geruch zu erkennen gibt (höchst charakteristisch). Bringt man ein wenig Osmium auf einem Streifchen Platinblech in eine Gas- oder Weingeistflamme, und zwar in halber Höhe der Flamme in den äusseren Mantel, so wird die Flamme im auffallendsten Grade leuchtend. Selbst geringe Spuren von Osmium lassen sich so in osmiumhaltigem Iridium entdecken, doch tritt die Erscheinung dann nur einen Augenblick ein; sie lässt sich aber wiederholen, wenn man die Probe erst in die Reductionsflamme, dann wieder in den äusseren Mantel bringt. *Salpetersäure*, namentlich rothe rauchende, sowie Königswasser lösen Osmium zu Osmiumsäure. Erwärmen begünstigt, aber es verflüchtigt sich alsdann Osmiumsäure. Sehr stark geglühtes Osmium löst sich nicht in Säuren. Man schmelzt es mit Salpeter und destillirt die gelöste Schmelze mit Salpetersäure; die Osmiumsäure findet sich im Destillat. — Beim Erhitzen des Osmiums in trockenem und luftfreiem Chlorgas bildet sich, aber immer nur in geringer Menge, erst blauschwarzes Osmiumchlorür (OsCl), dann flüchtigeres mennigrothes Chlorid (OsCl_2), bei Anwendung feuchten Chlorgases entsteht ein grünes Gemenge von Chlorür mit Chlorid. Das Chlorür löst sich mit blauer, das Chlorid mit gelber, beide zusammen mit grüner Farbe, welche dann in roth übergeht. Die Lösungen zersetzen sich bald, indem Osmiumsäure (OsO_4), Salzsäure und ein Gemenge von Osmiumoxydul (OsO) und Osmiumoxyd (OsO_2) entsteht, welches sich als schwarzes Pulver ausscheidet. Beim Erhitzen eines Gemenges von Osmiumpulver oder von Schwefelosmium und Chlorkalium in Chlorgas entsteht Kaliumosmiumchlorid, wenig in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Octaëderchen darstellend. Die Lösung ist haltbarer als die des Chlorids. Kali entfärbt die Lösung, beim Sieden scheidet sich blauschwarzes Osmiumoxydhydrat, beim Zusammenschmelzen des Kaliumosmiumchlorids mit kohlensaurem Natron scheidet sich schwarzgraues Osmiumoxyd (OsO_2) aus. Die wasserfreie Osmiumsäure (OsO_4) verdient (nach Claus, der sie deshalb Osmiumhypersäure nennt) eigentlich den Namen einer Säure nicht; sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben und bildet keine Salze. Sie ist im wasserfreien Zustande weiss, krystallinisch, bei gelindem Erwärmen schmelzbar, etwa bei 100°C . kommt sie ins Sieden, die Dämpfe reizen Nase und Augen aufs Stärkste. Mit Wasser erhitzt, schmilzt sie und löst sich nur langsam. Die Lösung riecht stark, reizend, unangenehm. *Alkalien* färben die Lösung in Folge der Bildung von osmigsäurem Kali (KO, OsO_3) gelb, destillirt man, so geht der grösste Theil der Osmiumsäure über (höchst charakteristisch), der Rest zerfällt in Sauerstoff und osmige Säure und beim Sieden in Osmiumsäure, Osmiumoxyd und freies Kali. — Die Osmiumsäure entfärbt *Indigolösung*, scheidet aus *Jodkaliumlösung* Jod ab, verwandelt *Alkohol* in Aldehyd und Essigsäure. *Salpetrigsaures Kali* reducirt leicht zu osmigsäurem Kali. — *Schwefelwasserstoff* fällt braunschwarzes Schwefelosmium, welches sich nur bei Anwesenheit einer stärkeren freien Säure abscheidet; der Niederschlag löst sich nicht in Schwefelammonium. *Schwefligsaures Natron* färbt tief blaviolett, allmählich scheidet sich, namentlich beim Verdampfen oder beim Erwärmen mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Natron, schwarzblaues schwefligsaures Osmiumoxydul aus. *Eisenwitriol* fällt schwarzes Oxyd, *Zinnchlorür* fällt braun, der Niederschlag löst sich in Salzsäure zu einer braunen Flüssigkeit, *Zink* und viele Metalle veranlassen bei Anwesenheit einer freien stärkeren Säure Ausscheidung metallischen Osmiums. — Beim Glühen im Wasserstoffstrom liefern alle Osmiumverbindungen metallisches Osmium.

d. *Oxyde des Rutheniums*. Das Ruthenium kommt in geringer Menge in den Platinerzen vor. Sprödes, grauweisses, schwer schmelzbares Metall, wird von Königswasser kaum, von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen, liefert, an der Luft geglüht, blauschwarzes, in Säuren unlösliches Oxyd (Ru_2O_3), gibt, mit Chlorkalium im Chlorstrom geglüht, Kalium-Rutheniumchlorid, mit Salpeter, mit Kalihydrat oder mit chlorsaurem Kali geschmolzen, ruthensaures Kali (KO, RuO_3). Letztere Schmelze ist grünschwarz, löst sich zur orangegelben

Flüssigkeit, welche die Haut, durch Reduction und Ausscheidung schwarzen Oxyds, schwarz färbt. Säuren schlagen aus der Lösung schwarzes Oxyd nieder, welches sich in Salzsäure zur orangefarbenen Flüssigkeit löst. Diese Lösung zerfällt, erhitzt, in Salzsäure und braunschwarzes, lange suspendirt bleibendes, sehr stark tingirendes Oxyd, — sie liefert, wenn concentrirt, mit Chlorkalium und Chlorammonium krystallinische, violett-schillernde Niederschläge, welche, mit Wasser gekocht, schwarzes Oxychlorür abscheiden. *Kali* fällt schwarzes Rutheniumoxydhydrat, unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren, *Schwefelwasserstoffgas* bringt anfangs keine Veränderung hervor, aber nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit lasurblau und es schlägt sich braunes Schwefelruthenium nieder (sehr charakteristisch), *Schwefelammonium* fällt braunschwarz, der Niederschlag löst sich kaum im Ueberschuss des Fällungsmittels. *Rhodankalium* erzeugt (bei Abwesenheit anderer Metalle der Platinerze) nach einiger Zeit eine rothe, allmählich purpurrothe, beim Erhitzen schön violette Färbung (sehr charakteristisch). *Zink* veranlasst zuerst lasurblaue Färbung, später wird, unter Entfärbung der Flüssigkeit, metallisches Ruthenium gefällt. *Salpetersaures Kali* färbt die Lösung orangegelb unter Bildung eines in Wasser und Alkohol leicht löslichen Doppelsalzes, dessen alkalische Lösung, mit wenig farblosem Schwefelammonium versetzt, carmoisinroth wird (charakteristisch), bei Zusatz von mehr Schwefelammonium fällt Schwefelruthenium nieder.

§. 125.

Sechste Gruppe.

Häufiger vorkommende Oxyde: Goldoxyd, Platin oxyd, Zinn oxydul, Zinn oxyd, Antimon oxyd, arsenige und Arsensäure.

Seltener vorkommende Oxyde: Oxyde des Iridiums, Molybdäns, Wolframs, Tellurs, Selens.

Die höheren Oxyde der zur sechsten Gruppe gerechneten Elemente sind alle mehr oder weniger ausgesprochene Säuren; wir handeln sie aber hier ab, weil sie von den niederen Sauerstoffstufen derselben Elemente, denen sie in ihrem Verhalten zu Schwefelwasserstoff ganz nahe stehen, nicht wohl getrennt werden können.

Eigenschaften der Gruppe. Die den genannten Oxyden entsprechenden Schwefelungsstufen sind in verdünnten Säuren unlöslich. Mit alkalischen Schwefelmetallen verbinden sie sich, geradezu oder unter Aufnahme von Schwefel, zu löslichen Schwefelsalzen, in welchen sie die Rolle der Sulfosäuren spielen. Es werden daher oben genannte Oxyde, wie die der fünften Gruppe, durch Schwefelwasserstoff aus angesäuerten Lösungen vollständig gefällt. Die niedergeschlagenen Schwefelmetalle unterscheiden sich aber von denen der fünften Gruppe dadurch, dass sie sich in Schwefelammonium, Schwefelkalium u. s. w. lösen und durch Zusatz von Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt werden.

Wir bringen zur Erleichterung der Uebersicht die häufiger vorkommenden Oxyde dieser Gruppe in zwei Abtheilungen und unterscheiden:

1. solche, deren entsprechende Schwefelungsstufen in Salzsäure und in Salpetersäure unlöslich sind und

beim Schmelzen mit salpetersaurem und kohlen saurem Natron regulinische Metalle liefern, nämlich Goldoxyd und Platin-oxyd;

2. solche, deren entsprechende Schwefelverbindungen in kochender Salzsäure oder Salpetersäure löslich sind und beim Schmelzen mit salpetersaurem und kohlen saurem Natron in Oxyde oder Säuren übergehen. Die angeführten Oxyde des Antimons, Zinns und Arseniks.

Erste Abtheilung.

Besondere Reactionen.

§. 126.

a. Goldoxyd (AuO_3).

1. Das metallische Gold ist gelb, sehr glänzend, ziemlich weich, äusserst dehnbar, schmilzt schwierig, oxydirt sich beim Glühen an der Luft nicht, löst sich nicht in Salzsäure, in Salpetersäure und in Schwefelsäure, wohl aber in Chlor enthaltenden oder Chlor entwickelnden Flüssigkeiten, z. B. in Königswasser. Die Lösungen enthalten Goldchlorid.

2. Das Goldoxyd ist ein schwarzbraunes, sein Hydrat ein kastanienbraunes Pulver. Beide werden durch Licht und Wärme reducirt, von Salzsäure leicht, von verdünnten Sauerstoffsäuren hingegen nicht gelöst. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen ein wenig Goldoxyd. Wasser scheidet es aus den Lösungen wieder ab. Das Goldoxydul (AuO) ist violett-schwarz, zerfällt beim Erhitzen in Gold und Sauerstoff.

3. Sauerstoffsalze des Goldes sind so gut wie nicht bekannt. Die Haloidsalze sind gelb, ihre Lösungen zeigen diese Färbung bis zu grosser Verdünnung. Alle werden beim Glühen mit Leichtigkeit zerlegt. Neutrale Goldchloridlösung röthet Lackmus.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt aus einer neutralen oder sauren Goldchloridlösung alles Gold aus. Behandelt man in der Kälte, so ist der braunschwarze Niederschlag Goldsulfid (AuS_3), behandelt man in der Siedhitze, Goldsulfür (AuS). Die Niederschläge lösen sich nicht in Salzsäure oder Salpetersäure, wohl aber in Königswasser. Sie lösen sich nicht in farblosem Schwefelammonium, wohl aber in gelbem; leichter noch in gelbem Schwefelnatrium oder Schwefelkalium.

5. *Schwefelammonium* fällt braunschwarzes Goldsulfid (AuS_3). Ein Uebermaass des Fällungsmittels löst den Niederschlag nur dann wieder auf, wenn das Schwefelammonium überschüssigen Schwefel enthält.

6. *Ammon* bewirkt, jedoch nur in concentrirten Lösungen, röthlich gelbe Niederschläge von Goldoxydammoniak (Knallgold). Je saurer

die Lösung ist, und je mehr überschüssiges Ammon zugesetzt wird, um so mehr Gold bleibt gelöst.

7. *Zinnchlorür* enthaltendes *Zinnchlorür* (durch Vermischen von Zinnchlorürlösung mit ein wenig Chlorwasser leicht zu erhalten) erzeugt auch in höchst verdünnten Goldlösungen einen purpurrothen, zuweilen mehr violetten oder ins Braunrothe neigenden Niederschlag oder eine solche Färbung von sogenanntem Goldpurpur (einer wasserhaltigen Verbindung von Zinnoxid-Goldoxydul mit Zinnoxid-Zinnoxidul: AuO , $\text{SnO}_2 + \text{SnO}$, $\text{SnO}_2 + 4\text{HO}$). Der Niederschlag ist in Salzsäure unlöslich.

8. *Eisenoxydsalze* reduciren das Goldchlorid in seinen Lösungen und scheiden metallisches Gold in Gestalt eines höchst feinen, braunen Pulvers daraus ab. Die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, erscheint bei durchfallendem Lichte schwärzlich-blau. Der getrocknete Niederschlag, mit einer Messerklinge gedrückt, zeigt Metallglanz.

9. *Salpetrigsaures Kali* bewirkt auch in stark verdünnten Goldlösungen eine Fällung von metallischem Gold. Bei sehr starker Verdünnung erscheint die Flüssigkeit anfangs nur blau gefärbt.

10. Fügt man zu einer Goldchloridlösung Kali oder Natron im Ueberschuss, so bleibt sie klar, bei Zusatz von *Gerbsäure* scheidet sich metallisches Gold ab. Erwärmen begünstigt die Ausscheidung.

§. 127.

b. Platinoxyd (PtO_2).

1. Das metallische Platin ist hellstahlgrau, sehr glänzend, ziemlich hart, sehr dehnbar, sehr schwer schmelzbar, oxydirt sich nicht beim Glühen an der Luft. — Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es nicht, Königswasser dagegen löst es, namentlich beim Erwärmen. Die Lösung enthält Platinchlorid (PtCl_2).

2. Das Platinoxyd ist ein schwarzbraunes, sein Hydrat ein rothbraunes Pulver. Beide werden beim Erhitzen reducirt. Sie sind in Salzsäure leicht, in Sauerstoffsäuren schwer löslich. Das Platinoxydul (PtO) ist schwarz, sein Hydrat braun, beide gehen beim Glühen in Metall über.

3. Die Platinoxydsalze werden beim Glühen zerlegt. Sie haben eine gelbe Farbe. Das Platinchlorid ist rothbraun, seine Lösung bis zu grosser Verdünnung rothgelb; sie röthet Lackmus. Das Platinchlorid geht bei ganz schwacher Glühhitze in Platinchlorür (PtCl), bei stärkerer in Platin über. Eine Platinchlorür enthaltende Platinchloridlösung ist tief dunkelbraun.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt in der Kälte aus sauren und neutralen Lösungen, aber immer erst nach längerem Stehen, schwarzbraunes

Schwefelplatin (PtS_2) nieder. Erhitzt man jedoch die schwefelwasserstoffhaltige Lösung, so entsteht der Niederschlag sogleich. Alkalische Schwefelmetalle, namentlich höher geschwefelte, lösen ihn, wenn sie in grossem Ueberschuss angewendet werden. In Salzsäure, wie auch in Salpetersäure, ist das Schwefelplatin unlöslich, Königswasser nimmt es auf.

5. *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag, von einem grossen Uebermaasse des Fällungsmittels wird er, wenn dieses überschüssigen Schwefel enthält, langsam und schwierig, zuletzt aber vollständig aufgenommen. Säuren fallen ihn aus der rothbraunen Lösung unverändert.

6. *Chlorkalium* und *Chlorammonium* (und somit natürlich auch Kali und Ammon bei Gegenwart von Salzsäure) bewirken in nicht allzu verdünnten Lösungen von Platinchlorid gelbe, krystallinische Niederschläge von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid. Aus verdünnten Lösungen erhält man die Niederschläge, wenn man die mit den Fällungsmitteln versetzte Lösung im Wasserbade verdampft und den Rückstand mit wenig Wasser oder mit schwachem Weingeist behandelt. Die Niederschläge lösen sich in Säuren nicht mehr als in Wasser, sie lösen sich aber beim Erhitzen mit Kalilauge. — Das Ammoniumplatinchlorid hinterlässt beim Glühen Platinschwamm, das Kaliumplatinchlorid Platin und Chlorkalium. Die Zersetzung des letzteren ist nur dann vollständig, wenn das Glühen im Wasserstoffstrom oder unter Zusatz von etwas Oxalsäure stattfindet.

7. *Zinnchlorür* bewirkt in Lösungen, welche viel freie Salzsäure enthalten, in Folge einer Reduction des Platinchlorids zu Chlorür eine intensive dunkelrothe bis braunrothe Färbung der Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag.

8. *Eisenvitriol* fällt Platinchloridlösung nicht, wenn man nicht sehr lange Zeit hindurch kocht, in welchem Falle das Chlorid endlich unter Ausscheidung von Platin reducirt wird.

§. 128.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Reactionen des Goldes und Platins gestatten, wenigstens theilweise, sowohl eine Erkennung dieser Metalle bei Gegenwart vieler anderer Oxyde, als auch namentlich dann, wenn Platin und Gold sich in einer Lösung befinden. Im letzteren Falle dampft man am besten die Lösung mit Salmiak bei gelinder Wärme zur Trockne und behandelt den Rückstand mit schwachem Weingeist, um das Platin im Niederschlage, das Gold in Lösung zu bekommen. Ersterer liefert beim Glühen Platin, aus letzterer kann nach Verdunstung des Weingeistes das Gold durch Eisenvitriol gefällt werden.

Zweite Abtheilung.

Besondere Reactionen.

§. 129.

a. Zinnoxydul (SnO).

1. Das metallische Zinn ist hell-grauweiss, stark glänzend, weich, dehnbar, knistert beim Biegen, oxydirt sich, an der Luft erhitzt, zu grauweissem Oxyd, beschlägt, auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, dieselbe weiss. Concentrirte Salzsäure löst das Zinn unter Wasserstoffentwicklung zu Chlorür, Königswasser je nach Umständen zu Chlorür und Chlorid, oder nur zu Chlorid. Verdünnte Schwefelsäure löst es schwierig, concentrirte verwandelt es beim Erhitzen in schwefelsaures Oxyd. Mässig verdünnte Salpetersäure oxydirt es, namentlich beim Erwärmen, leicht, das gebildete weisse Oxyd (Metazinnsäurehydrat, $\text{SnO}_2, 2\text{HO}$) löst sich nicht in der überschüssigen Säure.

2. Das Zinnoxydul ist ein schwarzes oder grauschwarzes Pulver, sein Hydrat ist weiss. Mit Cyankalium geschmolzen wird es reducirt. In Salzsäure ist es leicht löslich. Salpetersäure verwandelt es in im Ueberschusse der Säure unlösliches Metazinnsäurehydrat.

3. Die Zinnoxydulsalze werden beim Erhitzen zerlegt; sie sind farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus. Die Zinnoxydulsalze ziehen begierig Sauerstoff aus der Luft an und gehen theilweise oder ganz in Oxydsalze über. Auch das Zinnchlorür absorbirt im krystallisirten wie im gelösten Zustande Sauerstoff, es bildet sich unlösliches Zinnoxydul-Zinnchlorür und Zinnchlorid; daher wird die Lösung des Zinnchlorürs bald trübe, wenn das Glas oft geöffnet wird und wenig freie Säure vorhanden ist, — daher löst sich nur ganz frisch bereitetes Zinnchlorür klar in luftfreiem Wasser, während sich aufbewahrte Zinnchlorürkrystalle nur in salzsäurehaltigem Wasser klar lösen lassen.

4. Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen und sauren, nicht aber, oder wenigstens nicht vollständig, aus alkalischen Lösungen dunkelbraunes wasserhaltiges Zinnsulfür (SnS). Eine sehr grosse Menge freier Salzsäure kann die Fällung verhindern. Das Zinnsulfür löst sich in Einfach-Schwefelammonium nicht oder kaum, in gelbem, höher geschwefeltem leicht. Aus dieser Lösung fallen Säuren gelbes Sulfid, gemengt mit Schwefel. Das Zinnsulfür löst sich auch in Kali- und Natronlauge, Säuren fallen aus diesen Lösungen braunes Sulfür. Kochende Salzsäure löst es unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung; kochende Salpetersäure verwandelt es in unlösliches Metazinnsäurehydrat.

5. Schwefelammonium bewirkt denselben Niederschlag von wasserhaltigem Zinnsulfür.

6. *Kali, Natron, Ammon*, sowie *kohlensaure Alkalien* fällen weisses voluminöses Zinnoxidulhydrat (SnO, HO), welches von überschüssigem Kali oder Natron leicht aufgenommen wird, im Uebermaasse der anderen Fällungsmittel aber unlöslich ist. Dampft man die kalische Lösung rasch ein, so entsteht gelöst bleibendes Zinnoxid-Kali, während metallisches Zinn niederfällt; dampft man dagegen langsam ein, so scheidet sich krystallinisches wasserfreies Oxydul ab.

7. *Goldchlorid* bewirkt in Zinnchlorür- oder mit Salzsäure vermischten Zinnoxidulsalzlösungen, je nachdem dieselben mehr oder weniger frei von Zinnchlorid und mehr oder minder concentrirt sind, einen braunen, rothbraunen oder auch purpurrothen Niederschlag (vergl. §. 126. 7), in sehr verdünnten Lösungen entsteht nur eine mehr oder minder braune oder rothe Färbung.

8. Wird Zinnchlorür- oder mit Salzsäure vermischte Zinnoxidul-lösung zu überschüssiger *Quecksilberchloridsolution* gesetzt, so entsteht, indem das Zinnsalz dem Quecksilberchlorid die Hälfte seines Chlors entzieht, ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür.

9. Bringt man eine Zinnoxidul oder Zinnchlorür und Salzsäure enthaltende Flüssigkeit mit einer Mischung von Ferridcyanalium und Eisenchlorid zusammen, so scheidet sich, durch Reduction des Eisenferridcyanids (Fe_2Cfdy) zu Eisenferrocyanid (Fe_4Cfy_3), sogleich ein Niederschlag von Berlinerblau ab ($\text{Fe}_4\text{Cfy}_4^*) + 2\text{HCl} + 2\text{SnCl} = \text{Fe}_4\text{Cfy}_3 + \text{H}_2\text{Cfy} + 2\text{SnCl}_2$). Diese Reaction ist äusserst empfindlich, aber nur dann entscheidend, wenn sonstige reducirende Substanzen nicht zugegen sind.

10. *Zink* fällt aus den mit Salzsäure versetzten Auflösungen der Zinnoxidulsalze metallisches Zinn, in Form grauer Blättchen oder schwammartig; nimmt man den Versuch in einem Platinschälchen vor, so färbt sich dieses nicht schwarz.

11. Werden Zinnoxidulverbindungen mit *Soda* und etwas *Borax* oder besser mit einem Gemenge von gleichen Theilen *Soda* und *Cyankalium* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man dehnbare Körnchen von metallischem Zinn. Man erkennt dieselben am besten, wenn man die Probe nebst den umgebenden Kohlentheilen in einem Mörserchen mit Wasser heftig drückend reibt und die Kohle alsdann abschlämmt. Bei starkem Erhitzen der Zinnkörnchen beschlägt sich die Kohle mit weissem Oxyd.

§. 130.

b. Zinnoxid (SnO_2).

1. Das Zinnoxid ist ein weisses bis strohgelbes, beim Erhitzen vorübergehend braun werdendes Pulver. — Es bildet mit Säuren, Basen und Wasser zwei verschiedene Reihen von Verbindungen. — Das aus

*) $2(\text{Fe}_2\text{Cfdy}) = \text{Fe}_4\text{Cfy}_4$, denn $\text{Cfdy} = \text{C}_{12}\text{N}_6\text{Fe}_2 = 2\text{Cfy}$.

Zinnchloridlösung durch Alkalien gefällte Hydrat löst sich in Salzsäure leicht, das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn dargestellte — das Metazinnsäurehydrat — nicht. Kocht man aber letzteres damit eine kurze Zeit, so nimmt es Salzsäure auf, giesst man nun den Ueberschuss derselben ab und fügt Wasser zu, so löst es sich darin klar auf. Die wässrige Lösung des gewöhnlichen Zinnchlorids wird durch concentrirte Salzsäure nicht gefällt, während diese Säure in der wässrigen Lösung des Metazinnchlorids einen weissen Niederschlag von Metazinnchlorid erzeugt. — Die Lösung gewöhnlichen Zinnchlorids wird bei Zusatz von Zinnchlorür nicht gelb, während dies in auffallendem Grade der Fall ist, wenn sie Metazinnchlorid enthält (Löwenthal). Die verdünnten Lösungen beider Zinnchloride liefern beim Kochen Niederschläge von den Chloriden entsprechenden Hydraten.

2. Die Zinnoxysalze sind farblos. Die löslichen werden beim Glühen zersetzt; sie röthen im neutralen Zustande Lackmus. Das wasserfreie Zinnchlorid ist eine an der Luft stark rauchende flüchtige Flüssigkeit.

3. *Schwefelwasserstoff* fällt aus sämmtlichen sauren und neutralen Lösungen, besonders beim Erhitzen, einen bei überschüssiger Zinnoxidlösung weissen, flockigen, bei überschüssigem Schwefelwasserstoff matt gelben Niederschlag. Ersterer ist wohl ohne Zweifel (eine Analyse desselben ist nicht bekannt) bei Zinnchloridlösung Zinnchlorid-Zinnsulfid, letzterer ist wasserhaltiges Zinnsulfid (Sn S_2). Alkalische Lösungen werden nicht niedergeschlagen, auch eine sehr grosse Menge freier Salzsäure kann die Fällung verhindern. — Das Zinnsulfid löst sich etwas schwer in reinem, fast nicht in kohlen saurem Ammon, nicht in saurem schwefeligen saurem Kali, leicht in Kali oder Natron, in alkalischen Schwefelmetallen, in concentrirter kochender Salzsäure, sowie in Königswasser. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in unlösliches Metazinnsäurehydrat. Beim Verpuffen des Zinnsulfids mit salpetersaurem und kohlen saurem Natron erhält man schwefelsaures Natron und Zinnoxid. Kocht man die Lösung des Zinnsulfids in Kali mit Wismuthoxyd, so bildet sich Schwefelwismuth und Zinnoxid, welches letztere in der kalischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

4. *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag von wasserhaltigem Zinnsulfid, ein Ueberschuss des Fällungsmittels nimmt ihn mit Leichtigkeit auf. Säuren scheiden aus dieser Lösung das Zinnsulfid wieder unverändert ab.

5. *Kali, Natron und Ammon, kohlen saures Natron und kohlen saures Ammon* bewirken weisse Niederschläge, welche je nach der Beschaffenheit der Lösung Zinnoxidhydrat oder Metazinnsäurehydrat sind. Beide lösen sich in überschüssiger Kali- oder Natronlauge leicht.

6. Im Ueberschuss zugesetztes *schwefelsaures Natron* oder *salpetersaures Ammon* (wie überhaupt die meisten neutralen Salze der Alkalien) fallen aus Zinnoxidlösungen beider Art, sofern sie nicht zu sauer

in kalischer Flüssigkeit
2.

sind, alles Zinn als Oxyd- oder Metazinnsäurehydrat. Erhitzen begünstigt die Fällung: $\text{SnCl}_2 + 4 \text{NaO}, \text{SO}_3 + 4 \text{HO} = \text{SnO}_2, 2 \text{HO} + 2 \text{NaCl} + 2(\text{NaO}, \text{HO}, 2 \text{SO}_3)$.

7. *Metallisches Zink* fällt aus Zinnchloridlösung bei Gegenwart von freier Salzsäure metallisches Zinn in Gestalt grauer Blättchen oder als schwammartige Masse. Nimmt man den Versuch in einem Platinschälchen vor, so färbt sich dieses nicht schwarz (Unterschied von Antimon).

8. Vor dem Löthrohre verhalten sich die Zinnoxidverbindungen wie die des Zinnoxiduls. — Auch beim Schmelzen in einer Glasröhre oder einem Tiegel wird Zinnoxid durch Cyankalium leicht reducirt.

§. 131.

c. Antimonoxyd (SbO_3).

1. Das metallische Antimon ist bläulich-zinnweiss, glänzend, hart, spröde, leicht schmelzbar, in sehr hoher Temperatur flüchtig. Erhitzt man es auf Kohle vor dem Löthrohr, so stösst es einen dicken, weissen, die Kohle beschlagenden Rauch von Antimonoxyd aus; diese Erscheinung dauert noch eine Weile fort, auch wenn man die Probe aus der Flamme genommen hat, sie wird besonders deutlich, wenn man mit dem Löthrohr einen Luftstrom auf die Probe richtet. — Hält man dagegen diese ruhig, so dass der Rauch gerade aufsteigt, so umgibt sich das Metallkorn mit einem Netze von spiessigen, glänzenden Antimonoxydkrystallen. Salpetersäure oxydirt das Antimon leicht, verdünnte verwandelt es fast ganz in Oxyd, bei Einwirkung concentrirter bildet sich mehr und mehr Antimonsäure, siedende concentrirte oxydirt fast vollständig zu Antimonsäure; beide sind in Salpetersäure nicht ganz unlöslich, es finden sich daher in der vom Niederschlage abfiltrirten sauren Flüssigkeit stets Spuren von Antimon. Salzsäure, selbst kochende, greift das Antimon nicht an, Königswasser löst es leicht. Die Lösung enthält, je nach der Dauer der Einwirkung und der Concentration, Chlorür (SbCl_2) oder Chlorid (SbCl_3).

2. Das Antimonoxyd stellt je nach seiner Darstellungsweise entweder weisse, glänzende nadelförmige Krystalle oder ein weisses Pulver dar. Es schmilzt bei abgehaltener Luft in gelinder Glühhitze und verflüchtigt sich ohne Zersetzung in höherer Temperatur. Von Salzsäure und Weinsteinsäure wird es leicht, von Salpetersäure kaum merklich gelöst. Kocht man es mit (chlorfreier) Salzsäure und (von Jodsäure freiem) Jodkalium, so erfolgt keine Jodausscheidung (Bunsen). Mit Cyankalium geschmolzen, wird das Antimonoxyd leicht reducirt.

3. Die Antimonsäure (SbO_3) ist blassgelb, die Hydrate derselben sind weiss. Jene und diese röthen feuchtes Lackmuspapier, lösen sich in Wasser kaum, in Salpetersäure fast nicht, in erhitzter concentrirter

Salzsäure ziemlich leicht zu einer Antimonchlorid (SbCl_3) enthaltenden, bei Wasserzusatz sich trübenden Lösung. Beim Kochen der Antimonsäure mit Salzsäure und Jodkalium erfolgt Ausscheidung von Jod, welches sich in der vorhandenen Jodwasserstoffsäure mit brauner Farbe löst (Bunsen). — Beim Glühen gibt die Antimonsäure Sauerstoff ab und geht in unschmelzbares antimonsaures Antimonoxyd ($\text{SbO}_3, \text{SbO}_5$) über. Von den antimonsauren Salzen ist fast nur das Kali- und Ammonsalt in Wasser löslich, Säuren fallen aus den Lösungen Antimonsäurehydrat, Chlor-natrium fällt antimonsaures Natron (§. 90. 2).

4. Die Salze des Antimonoxys werden grösserentheils beim Glühen zersetzt, die Haloidsalze verflüchtigen sich leicht und ohne Zerlegung. Die löslichen neutralen Antimonsalze röthen Lackmus; mit viel Wasser liefern sie unlösliche basische Salze und saure, Antimonoxyd enthaltende Lösungen. So scheidet Wasser aus der Lösung des Antimonchlorürs in Salzsäure einen weissen, voluminösen, nach einiger Zeit schwer und krystallinisch werdenden Niederschlag von basischem Chlorantimon (Algarothpulver), $\text{SbCl}_3, 5\text{SbO}_3$, ab. Weinsteinsäure löst den Niederschlag mit Leichtigkeit, sie verhindert daher auch die Fällung, wenn sie vor dem Verdünnen mit Wasser zugesetzt wird. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das basische Antimonchlorür von den unter gleichen Umständen gebildeten basischen Wismuthsalzen.

5. *Schwefelwasserstoff* schlägt das Antimon aus neutralen Lösungen des Oxyds unvollkommen, aus alkalischen nicht, oder wenigstens nicht vollständig, aus sauren aber, wenn die Menge der freien Säure (Mineralsäure) nicht allzu gross ist, vollständig als orangerotes, amorphes Antimonsulfür (SbS_3) nieder. Der Niederschlag wird von Kali und von alkalischen Schwefelmetallen, besonders wenn diese einen Ueberschuss an Schwefel enthalten, leicht, von Ammon wenig, von doppelt-kohlensaurem Ammon aber, wenn er frei von Antimonsulfid ist, fast nicht aufgenommen. In verdünnten Säuren, sowie in saurem schwefligsaurem Kali ist er unlöslich. Concentrirte kochende Salzsäure löst denselben unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

Beim Erhitzen an der Luft geht der Niederschlag in ein Gemenge von antimonsaurem Antimonoxyd mit Schwefelantimon über. Wird er mit salpetersaurem Natron verpufft, so erhält man schwefelsaures und antimonsaures Natron. — Kocht man die kalische Auflösung des Antimonsulfürs mit Wismuthoxyd, so entsteht Schwefelwismuth, und in der Lösung bleibt Antimonoxyd in Kali gelöst. Schmelzt man Schwefelantimon mit Cyankalium, so bekommt man regulinisches Antimon und Rhodankalium. Nimmt man die Operation in einem unten zu einer Kugel aufgeblasenen Röhrechen oder in einem Strome von kohlensaurem Gas vor (siehe §. 132. 12), so bekommt man kein Sublimat von Antimon. Erhitzt man hingegen mit Soda oder mit Soda und Cyankalium gemengtes Schwefelantimon in einem Strome von Wasserstoffgas (vergl. §. 132. 4),

so erhält man einen Antimonspiegel in der Röhre dicht hinter der Stelle, an welcher das Gemenge lag.

Aus der salzsauren Auflösung der Antimonsäure fällt Schwefelwasserstoff Antimonsulfid (SbS_3), gemengt mit Antimonsulfür und Schwefel. Der Niederschlag löst sich beim Erhitzen mit Natronlauge oder Ammon leicht, in kaltem doppeltkohlensaurem Ammon sehr wenig, in concentrirter kochender Salzsäure leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.

6. *Schwefelammonium* bewirkt in Antimonoxylösungen einen orangerothen Niederschlag von Antimonsulfür. Ein Uebermaass des Fällungsmittels nimmt ihn, wenn es überschüssigen Schwefel enthält, leicht auf. Säuren schlagen aus dieser Lösung Antimonsulfid (SbS_3) nieder. Seine Orangefarbe erscheint jedoch alsdann meist durch beigemengten Schwefel heller.

7. *Kali, Natron, Ammon, kohlensaures Natron und kohlensaures Ammon* fallen aus den Lösungen des Antimonchlorürs oder einfacher Antimonoxysalze, weit weniger vollständig und meist erst nach einiger Zeit aus den Lösungen des Brechweinsteins oder analoger Verbindungen, weisses voluminöses Antimonoxyd, welches in einem Uebermaasse von Kali oder Natron ziemlich leicht, in Ammon fast nicht, in kohlensaurem Natron nur in der Wärme löslich ist.

8. *Metallisches Zink* scheidet aus allen Antimonoxylösungen, wenn sie keine freie Salpetersäure enthalten, metallisches Antimon als schwarzes Pulver ab. Bringt man einige Tropfen einer etwas freie Salzsäure enthaltenden Antimonlösung in ein Platinschälchen (die Innenseite eines Platintiegeldeckels) und legt ein kleines Stückchen Zink in die Lösung, so scheidet sich — unter Entwicklung von Antimonwasserstoff — haltendem Wasserstoff — Antimon aus. Der von der Flüssigkeit bedeckte Theil des Platins färbt sich hierdurch braun oder schwarz, selbst bei sehr verdünnten Lösungen, so dass ich diese Reaction als eine ebenso empfindliche wie charakteristische bestens empfehlen kann. — Durch kalte Salzsäure verschwindet der Fleck nicht, durch Erwärmen mit Salpetersäure sogleich.

9. Versetzt man eine Auflösung von Antimonoxyd in Kali- oder Natronlauge mit *salpetersaurem Silberoxyd*, so entsteht neben dem graubraunen Niederschlag von Silberoxyd ein tief schwarzer von Silberoxydul. Fügt man jetzt Ammon im Ueberschuss zu, so löst sich jenes, während dieses ungelöst bleibt (H. Rose). Das Silberoxydul entsteht nach dem Schema $\text{KO, SbO}_3 + 4 \text{AgO} = \text{KO, SbO}_5 + 2 \text{Ag}_2\text{O}$. — Diese höchst empfindliche Reaction bietet namentlich auch ein treffliches Mittel, Antimonoxyd neben Antimonsäure nachzuweisen.

10. Bringt man eine Auflösung von Antimonoxyd in eine Flasche, in welcher aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird, so oxydirt sich das Zink nicht nur auf Kosten des Sauerstoffs aus dem Wasser, sondern auch auf Kosten dessen im Antimonoxyd.

Antimon scheidet sich also metallisch ab, ein Theil desselben verbindet sich aber im Moment der Abscheidung mit Wasserstoff zu Antimonwasserstoffgas (SbH_3). Nimmt man diese Operation in einer Gasentbindungsflasche vor, verschliesst die Oeffnung derselben mit einem Kork, in welchen der eine Schenkel einer Glasröhre gepasst ist, deren anderer in eine fein ausgezogene, am Ende abgekneipte Spitze ausgeht*), und entzündet, nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, das aus der feinen Oeffnung strömende Wasserstoffgas, so erscheint die Flamme durch das bei der Zersetzung des Antimonwasserstoffs sich ausscheidende, in der Flamme verbrennende Antimon bläulich grün; es erhebt sich daraus ein weisser Rauch von Antimonoxyd, der sich leicht an kalte Körper anlegt und von Wasser nicht gelöst wird. — Hält man aber einen kalten Körper, am besten eine Porzellanschale, in die Flammè, so setzt sich darauf das metallische Antimon höchst fein zertheilt, mit tiefschwarzer Farbe, als fast glanzloser Fleck ab. Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Gas strömt, in der Mitte zum Glühen, so nimmt die bläulich grüne Färbung der Flamme ab, und man erhält gleichzeitig zu beiden Seiten der erhitzten Stelle in der Glasröhre einen silberglänzenden Metallspiegel von Antimon.

Da die Säuren des Arsens unter gleichen Umständen ähnliche Flecken von metallischem Arsen geben, so ist es nothwendig, die entstandenen näher zu prüfen, ehe man mit Bestimmtheit sagen kann, ob sie aus Antimon bestehen oder solches enthalten. Bei den in einer Porzellanschale enthaltenen Flecken erreicht man seinen Zweck am einfachsten, indem man sie mit einer Auflösung von Chlornatron — unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium — (durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit etwas überschüssigem kohlensaurem Natron und Filtriren zu erhalten) übergiesst, wodurch sie nicht oder doch erst nach sehr langer Einwirkung verschwinden (während Arsenflecken sich sogleich lösen); — einen in der Glasröhre enthaltenen Spiegel dagegen erkennt man zunächst daran, dass er sich, wenn man ihn in der Röhre, durch welche noch Wasserstoff hindurchstreicht, erhitzt, nur bei höherer Temperatur verflüchtigt, dass das hierbei entweichende Wasserstoffgas nicht knoblauchartig riecht, dass es, entzündet, nur bei starkem Gasstrom auf Porzellan Flecken absetzt, und dass der Spiegel vor der Verflüchtigung zu kleinen glänzenden, mit der Loupe deutlich wahrnehmbaren Kügelchen schmilzt. — Eine sehr sichere Unterscheidung lässt sich ferner in der Art erzielen, dass man durch die den Anflug enthaltende Röhre einen ganz langsamen Strom von trockenem Schwefelwasserstoff leitet und den Spiegel mit einer Gas- oder Spirituslampe von aussen nach innen zu, also gegen die Richtung des Gasstromes, mässig erhitzt. Das Antimon verwandelt sich alsdann in mehr oder weniger rothgelbes, in dicken

*) Bei genauen Prüfungen ist der zur Marsh'schen Arsenprüfung gehörige Apparat (§. 132. 10) anzuwenden.

Schichten fast schwarz erscheinendes Schwefelantimon. Führt man nun durch die nämliche Glasröhre einen schwachen Strom trocknen salzsauren Gases, so verschwindet das Schwefelantimon, wenn es eine dünne Schicht bildete, augenblicklich, wenn der Anflug dicker war, in kurzer Zeit. Das Schwefelantimon setzt sich nämlich leicht mit dem Chlorwasserstoff um, und das entstehende Antimonchlorür ist in dem Strome des salzsauren Gases ausserordentlich flüchtig. Leitet man denselben in etwas Wasser, so lässt sich in diesem die Gegenwart des Antimons mit Leichtigkeit durch Schwefelwasserstoff nachweisen. Durch diese Vereinigung von Reactionen ist das Antimon von allen anderen Metallen mit Sicherheit zu unterscheiden.

Das Verhalten des Antimonwasserstoff enthaltenden Wasserstoffgases zu salpetersaurer Silberoxydlösung wird unten §. 134. 6. besprochen werden.

11. Setzt man mit *Soda* und *Cyankalium* gemengte Antimonverbindungen im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* aus, so erhält man spröde Kügelchen von metallischem Antimon, welche an den eigenthümlichen Erscheinungen, unter denen sie sich oxydiren, leicht erkannt werden (vergl. §. 131. 1.).

§. 132.

d. Arsenige Säure (AsO_3).

1. Das metallische Arsen ist schwarzgrau, spiegelnd; an trockner Luft behält es seinen Glanz, an feuchter verliert es denselben, indem es sich mit Suboxyd überzieht; daher erscheint das käufliche Arsenmetall matt, auf den Krystallflächen bronzefarbig schillernd. Das Arsen ist nicht sehr hart, sehr spröde, es verdampft, ohne zuvor zu schmelzen, bei dunkler Glühhitze. Die Dämpfe haben einen höchst charakteristischen, knoblauchartigen Geruch, den man dem entstehenden dampfförmigen Arsensuboxyd zuschreibt. Erhitzt man das Arsen bei vollem Luftzutritt, so verbrennt es — bei stärkerer Hitze mit bläulicher Flamme — einen weissen Rauch von arseniger Säure ausstossend, der sich an kalte Körper anlegt. Erhitzt man es in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, so verflüchtigt es sich grösstentheils unoxydirt und legt sich über der erhitzten Stelle als glänzendes schwarzes (in sehr dünnen Schichten braunschwarzer) Sublimat (als Arsenspiegel) an. — In Berührung mit Luft und Wasser oxydirt sich das Arsen langsam zu arseniger Säure; schwache Salpetersäure oxydirt es beim Erhitzen zu arseniger Säure, welche sich nur wenig im Säureüberschuss löst, starke verwandelt es theilweise in Arsensäure; von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht gelöst, concentrirte kochende Schwefelsäure oxydirt es unter Entwicklung von schwefliger Säure zu arseniger Säure.

2. Die arsenige Säure stellt meistens entweder eine durchsichtige, glasartige oder eine weisse, porzellanartige Masse dar. Zerrieben erscheint

sie als ein sandiges, schweres, weisses Pulver. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen in weissen, geruchlosen Dämpfen. Nimmt man das Erhitzen in einer Glasröhre vor, so erhält man ein aus kleinen, glänzenden Octaëdern und Tetraëdern bestehendes Sublimat. Von Wasser wird die arsenige Säure gleich einem fetten Körper nur schwierig benetzt; in kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich. Von Salzsäure, so wie von Kali- und Natronlauge wird sie in reichlicher Menge aufgenommen. Beim Kochen mit Königswasser löst sie sich zu Arsensäure. Sie wirkt sehr giftig.

3. Die arsenigsauren Salze zerfallen grösstentheils beim Glühen, und zwar entweder in sich verflüchtigendes Arsen und arsensaures Salz, oder in arsenige Säure und Basis. — Von den arsenigsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Base in Wasser löslich, die in Wasser unlöslichen werden von Salzsäure aufgenommen oder wenigstens zersetzt. Das wasserfreie Arsenchlorür (AsCl_3) ist eine farblose, an der Luft rauchende, flüchtige Flüssigkeit, welche sich mit wenig Wasser mischen lässt, bei Zusatz von viel Wasser aber zerfällt in arsenige Säure, welche sich zum Theil ausscheidet, und Salzsäure, welche den Rest der arsenigen Säure in Lösung erhält. Eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure lässt beim Erhitzen und Eindampfen mit dem Chlorwasserstoff Chlorarsen entweichen.

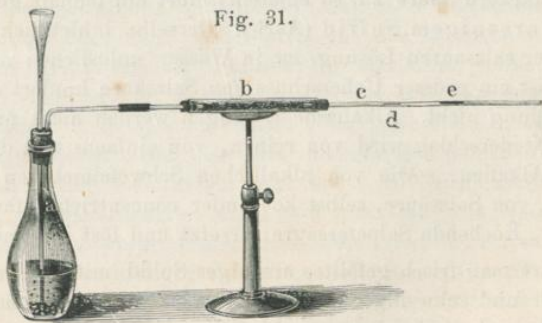
4. Schwefelwasserstoff färbt die wässrige Lösung der arsenigen Säure gelb, ohne einen Niederschlag zu erzeugen, auch die wässrigen Lösungen neutraler arsenigsaurer Alkalien werden nicht gefällt; fügt man aber eine stärkere Säure zu, so entsteht sofort ein lebhaft gelber Niederschlag von arsenigem Sulfid (AsS_3). Derselbe bildet sich in gleicher Weise in der salzsauren Lösung der in Wasser unlöslichen arsenigsauren Salze. Selbst ein grosser Ueberschuss von Salzsäure hindert die vollständige Ausfällung nicht. Alkalische Lösungen werden nicht niedergeschlagen. Der Niederschlag wird von reinen, von einfach- und doppelt-kohlensauren Alkalien, sowie von alkalischen Schwefelmetallen schnell und vollständig, von Salzsäure, selbst kochender concentrirter, fast nicht aufgenommen. Kochende Salpetersäure zersetzt und löst ihn leicht.

Digerirt man frisch gefälltes arseniges Sulfid mit saurem schwefligsaurem Kali und schwefliger Säure, so löst es sich, kocht man, so trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel, der bei längerem Kochen zum grösseren Theil wieder verschwindet. Die Flüssigkeit enthält, nach Verjagung der schwefligen Säure, arsenigsaures und unterschwefligsaures Kali: $2\text{AsS}_3 + 8(\text{K O}, 2\text{SO}_2) = 2(\text{K O}, \text{As O}_3) + 6(\text{K O}, \text{S}_2 \text{O}_2) + \text{S}_3 + 7\text{SO}_2$. (Bunsen).

Beim Verpuffen des arsenigen Sulfids mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron erhält man arsensaures und schwefelsaures Natron. Beim Kochen einer kalischen Lösung des arsenigen Sulfids mit hydratischem, kohlensaurem oder basisch salpetersaurem Wismuthoxyd entsteht Schwefelwismuth und arsenigsaures Kali.

Mengt man Schwefelarsen mit drei bis vier Theilen kohlen-saurem Natron unter Zusatz von etwas Wasser, streicht die breiartige Masse auf kleine Glassplitterchen und erhitzt diese, nach gutem Austrocknen, in einer Glasröhre, durch welche trocknes Wasserstoffgas geleitet wird, rasch zum Glühen, so wird, wenn die Temperatur hoch genug ist, ein grosser Theil des Arsens reducirt und ausgetrieben. Einen Theil des ausgetriebenen erhält man in Form eines Metallspiegels in der Glasröhre, der Rest wird in dem Gas suspendirt fortgerissen und bewirkt, dass dasselbe, angezündet, mit bläulicher Flamme brennt, sowie dass man Arsenflecken auf einer in die Flamme gehaltenen Porzellanschale bekommt. Beim Zusammenschmelzen von Arsensulfür und kohlen-saurem Natron entsteht zuerst Schwefelarsen-Schwefelnatrium und arsenigsaures Natron: $[2 \text{AsS}_3 + 4(\text{NaO}, \text{CO}_2) = 3 \text{NaS}, \text{AsS}_3 + \text{NaO}, \text{AsO}_3 + 4 \text{CO}_2]$. Beim Erhitzen zerfällt das arsenigsaure Natron in Arsen und arsensaures Natron ($5 \text{AsO}_3 = 2 \text{As} + 3 \text{AsO}_5$), das Arsensulfür-Schwefelnatrium in Arsen und Arsensulfid-Schwefelnatrium ($5 \text{AsS}_3 = 2 \text{As} + 3 \text{AsS}_5$), und durch die Einwirkung des Wasserstoffs wird auch das arsensaure Natron in Natronhydrat, Arsen und Wasser übergeführt. Es wird somit alles Arsen ausgetrieben mit Ausnahme des in die Form des Arsensulfid-Schwefelnatriums übergegangenen, welches Sulfosalz durch Wasserstoff nicht zersetzt wird (H. Rose). — Diese Reductionsmethode gibt zwar sehr genaue Resultate, sie gestattet jedoch nicht, Arsen von Antimon mit genügender Sicherheit zu unterscheiden, oder jenes neben diesem zu entdecken (vergl. §. 131. 5). Dem Apparat (Fig. 31) gibt man folgende Einrichtung:

Fig. 31.



a ist die Entwicklungsflasche, *b* eine Röhre mit Chlorcalcium, *c* die aus bleifreiem schwer schmelzbarem Glase bestehende Röhre, in welcher bei *d* das Glassplitterchen mit dem Gemenge liegt. Man erwärmt dieses, wenn der Apparat vollständig mit reinem Wasserstoffgas erfüllt ist, erst ganz gelinde, um etwa noch vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen, dann plötzlich sehr stark, am besten mit der mit Schornstein versehenen Gas- oder auch mit der Löthrohrflamme, um das Sublimiren unzersetzten Schwefelarsens zu verhüten. Bei *e* legt sich alsdann der Metallspiegel an.

— Eine andere Methode, das Schwefelarsen in metallisches Arsen über-

zuföhren, welche mit grösster Empfindlichkeit den Vorzug verbindet, Verwechselung des Arsens mit Antimon unmöglich zu machen, wird unter Nummer 12 dieses Paragraphen besprochen werden.

5. *Schwefelammonium* bewirkt ebenfalls die Bildung von arsenigem Sulfid. Es scheidet sich dasselbe jedoch, wenn die Lösungen neutral oder alkalisch sind, nicht aus, sondern bleibt als Schwefelarsen-Schwefelammonium gelöst. Bei Zusatz von freier Säure wird es aus dieser Lösung sogleich gefällt.

6. *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure keine oder nur eine ganz geringe gelblich-weiße Trübung, setzt man aber ein wenig Ammon zu, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd ($3\text{AgO}, \text{AsO}_3$). Derselbe entsteht natürlich sogleich, wenn die Lösung eines neutralen arsenigsauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Der Niederschlag löst sich leicht in Salpetersäure, wie auch in Ammon, auch in salpetersaurem Ammon ist er nicht unlöslich; löst man daher eine kleine Menge Niederschlag in viel Salpetersäure und stumpft diese alsdann mit Ammon ab, so erscheint der Niederschlag nicht wieder, weil er in dem entstandenen salpetersauren Ammon gelöst bleibt. Erhitzt man eine ammoniakalische Lösung von arsenigsaurem Silberoxyd zum Sieden, so scheidet sich metallisches Silber aus, während die arsenige Säure in Arsensäure übergeht.

7. *Schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt unter denselben Umständen wie das salpetersaure Silberoxyd einen gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd.

8. Löst man arsenige Säure in überschüssiger kaustischer Kali- oder Natronlauge, oder versetzt man die Lösung eines arsenigsauren Alkalis mit *ätzendem Kali* oder *Natron*, fügt alsdann ein wenig einer verdünnten *Kupfervitriollösung* hinzu, so erhält man eine klare, blaue Lösung, kocht man, so bekommt man einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul; in der Lösung hat man arsensaures Kali. Diese Reaction ist, wenn man nicht zu viel Kupferlösung nimmt, in hohem Grade empfindlich. Ist der rothe Niederschlag des Kupferoxyduls bei durchfallendem Lichte nicht mehr erkennbar, so wird er doch, auch wenn er in geringster Menge zugegen ist, noch mit grosser Deutlichkeit wahrgenommen, wenn man von oben in das Proberöhrchen sieht. Dass diese Reaction, so wichtig sie in einzelnen Fällen zur bestätigenden Prüfung auf arsenige Säure, vor Allem aber zur Unterscheidung der arsenigen Säure von der Arsensäure ist, nicht als Mittel dienen kann, die Anwesenheit des Arsens geradezu zu erforschen, versteht sich von selbst, da ja Traubenzucker und andere organische Substanzen unter gleichen Umständen aus Kupfersalzen ebenfalls Kupferoxydul abscheiden.

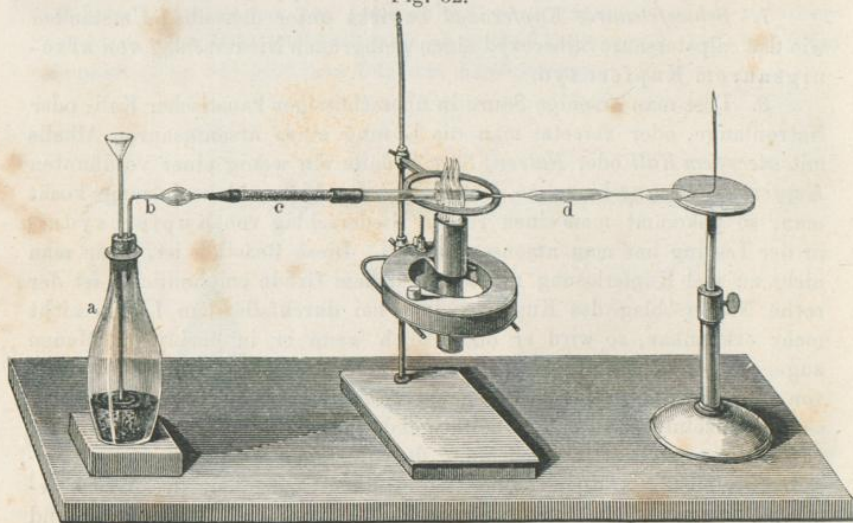
9. Erhitzt man eine mit Salzsäure versetzte Lösung von arseniger Säure mit einem vollkommen blanken Kupferstreifen oder Kupferdrahte, so bildet sich auf dem Kupfer auch bei grosser Verdünnung ein eisengrauer metallischer Ueberzug, welcher sich, wenn er dicker wird, in

schwarzen Schuppen ablöst. Erhitzt man das beschlagene Kupferstreifen, nach dem Abwaschen der freien Säure, mit wässrigem Ammon, so trennt sich der Ueberzug von dem Kupfer und setzt sich in Flitterchen ab (Reinsch). Man beachte, dass diese nicht reines Arsen, sondern Arsenkupfer (Cu_3As) sind. Beim Erhitzen der bloss getrockneten, oder auch der durch Glühen im Luftstrom (wobei etwas arsenige Säure entweicht) oxydirten Substanz im Wasserstoffstrom entweicht relativ wenig Arsen, kupferreichere Legirungen bleiben zurück (Fresenius, Lippert).

Nur nachdem in der Legirung Arsen nachgewiesen worden, ist die Reaction für Arsen wirklich entscheidend, da Antimon und andere Metalle sich unter gleichen Umständen in ähnlicher Art auf dem Kupfer niederschlagen.

10. Bringt man eine saure oder neutrale Auflösung der arsenigen Säure oder eines arsenigsauren Salzes mit *Zink*, *Wasser* und *verdünnter Schwefelsäure* zusammen, so bildet sich auf dieselbe Weise gasförmiger Arsenwasserstoff (AsH_3), auf welche sich bei Anwesenheit einer Antimonverbindung Antimonwasserstoffgas erzeugt (vergl. §. 131. 10). Diese Reaction ist geeignet, die kleinsten Mengen von Arsen nachzuweisen. Man bedient sich hierbei des in Fig. 32 abgebildeten oder eines ähnlich construirten Apparates *).

Fig. 32.



a ist die Entwicklungsflasche, *b* eine Kugel, in welcher sich mitgerissenes Wasser absetzt, *c* eine mit Baumwolle und Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre zum Trocknen des Gases. Dieselbe ist durch mit Natron-

*) Ich adoptire gern die von Otto in seinem ausgezeichneten Lehrbuche der Chemie empfohlene sehr zweckmässige Form des Marsh'schen Apparates.

lauge ausgekochte Kautschukröhren mit *b* und *d* verbunden. *d* sei im Lichten etwa 7 Millimeter weit (Fig. 33) und bestehe aus bleifreiem,

Fig. 33.



schwer schmelzbarem Glase. Bei genaueren Versuchen ziehe man die Röhre so aus, wie es die Figur 32 zeigt. Man entwicke jetzt in *a* aus reinem granulirtem Zink und mit 3 Thln. Wasser verdünntem Schwefelsäurehydrat, zweckmässig unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorid, einen gleich-

förmigen und mässigen Strom Wasserstoffgas. — Sobald man sicher sein kann, dass alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, entzündet man das aus der Röhre *d* ausströmende Gas, wobei die Vorsichtsmaassregel, zuvor ein Tuch um die Flasche zu schlagen, wodurch man sich bei etwaiger Explosion vor Verletzung schützt, keineswegs zu verachten ist. — Man muss sich jetzt zuerst mit Sicherheit überzeugen, dass weder das Zink noch die Schwefelsäure Arsen enthält, und dies geschieht, indem man eine Schale von echtem Porzellan wagerecht und in der Art in die Flamme hält, dass sich letztere auf der Fläche ausbreitet. Enthält das Wasserstoffgas Arsenwasserstoff, so entstehen bräunliche oder braunschwarze Arsenflecken auf dem Porzellan. Ist dies nicht der Fall, so erhitzt man bei genaueren Versuchen auch noch die in der Figur bezeichnete Stelle des Rohres *d* mit der Berzelius'schen Lampe oder der Gaslampe andauernd zum Glühen und erwartet, ob sich nicht an dem verengten Theile der Röhre ein Arsenanflug zeigt. Hat man sich auf diese Weise überzeugt, dass das Wasserstoffgas rein ist, so giesst man durch die Trichterröhre die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit und spült dann die Röhre mit Wasser nach. Es ist dringend zu empfehlen, zuerst nur ganz wenig von der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit einzugiessen, denn enthält dieselbe irgend erhebliche Mengen von Arsen und man giesst etwas viel hinzu, so wird die Gasentwicklung oft so stürmisch, dass der Versuch nicht fortgesetzt werden kann.

Enthält nun die eingegossene Flüssigkeit eine Sauerstoffverbindung des Arsens oder Arsens in Verbindung mit einem Salz, so entwickelt sich alsbald mit dem Wasserstoffgas Arsenwasserstoff, welcher die Flamme in Folge des ausgeschiedenen, in der Flamme verbrennenden Arsens sogleich bläulich erscheinen lässt. Zu gleicher Zeit erhebt sich aus der Flamme ein weisser Rauch von arseniger Säure, welcher sich an kalte Körper anlegt. Hält man jetzt eine Porzellanschale in die Flamme, so setzt sich das ausgeschiedene, noch nicht wieder oxydirte Arsen, in ganz ähnlicher Art wie das Antimon (vergl. §. 131. 10), in Gestalt schwarzer Flecken ab. Die des Arsens sind jedoch mehr braunschwarz, stark glänzend, die des Antimons, wie angeführt, matt und tief schwarz; auch lassen sich die Arsenflecken von den Antimonflecken leicht unterscheiden, wenn man sie mit einer Auflösung von Chlornatron — unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium — übergiesst (vergl. §. 131. 10), welche die Arsenflecken sogleich, die Antimonflecken nicht oder erst nach langer Einwirkung löst.

Erhitzt man die Röhre *d* an der durch die Figur angedeuteten Stelle, so setzt sich hinter derselben, in dem verengten Theile, ein glänzender Arsenspiegel an, welcher dunkler und weniger silberweiss ist als ein Antimonspiegel, auch daran leicht erkannt werden kann, dass er sich im Wasserstoffstrom, ohne zuvor zu schmelzen, sehr leicht fortreiben lässt, und dass dabei das entweichende (unangezündete) Gas den charakteristischen Arsengeruch in hohem Grade annimmt. Entzündet man das Gas, während man den Spiegel in der Röhre erhitzt, so setzt die Flamme an eine hineingehaltene Porzellanschale schon bei ganz schwachem Gasstrom Arsenflecken ab.

Die angegebenen Mittel genügen vollkommen, um Arsenflecken und Spiegel von Antimonanflügen zu unterscheiden, sie reichen aber oft nicht hin, um Arsen mit Gewissheit zu entdecken, wenn dasselbe zugleich mit Antimon vorhanden ist. Um in solchem Falle Gewissheit zu erlangen, verfährt man am besten folgendermaassen:

Man erhitzt die lange Röhre, durch welche das näher zu prüfende Gas streicht, an mehreren Stellen zum Glühen und verschafft sich auf diese Art möglichst starke Metallspiegel. Man leitet alsdann einen ganz schwachen Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre und erhitzt die Metallspiegel mit einer Gas- oder einfachen Weingeistlampe von aussen nach innen zu. Man erhält dadurch, im Falle nur Arsen zugegen war, gelbes Schwefelarsen in der Röhre, im Falle nur Antimon anwesend ist, orangerotheres oder schwarzes Schwefelantimon, im Falle aber der Metallspiegel aus Arsen und Antimon bestanden hat, beide Schwefelmetalle neben einander in der Art, dass das Schwefelarsen als das flüchtigere sich immer vor dem minder flüchtigen Schwefelantimon befindet. Leitet man jetzt durch die Röhre, welche Schwefelarsen, Schwefelantimon oder beide enthält, trocknes Chlorwasserstoffgas, ohne zu erwärmen, so bleibt, wenn nur Schwefelarsen zugegen ist, Alles unverändert, auch wenn das Gas lange Zeit über das Schwefelarsen streicht. War nur Antimon zugegen, so verschwindet, wie schon §. 131. 10 erwähnt, Alles aus der Röhre, war endlich Arsen und Antimon gleichzeitig vorhanden, so verflüchtigt sich das Schwefelantimon alsobald, das gelbe Schwefelarsen bleibt zurück. Zieht man jetzt etwas Salmiakgeist in das Röhrchen hinauf, so wird das Schwefelarsen gelöst und kann so leicht von etwa ausgeschiedenem Schwefel unterschieden werden. — Diese verschiedenen Reactionen in ihrer Vereinigung lassen eigenen Versuchen zufolge über die Anwesenheit des Arsens nie in Zweifel.

Das Verhalten Arsenwasserstoff enthaltenden Wasserstoffs zu salpetersaurer Silberoxydlösung wird §. 134. 6. besprochen werden.

Die Methode, das Arsen durch Erzeugung von Arsenwasserstoff zu entdecken, wurde von Marsh zuerst angegeben.

11. Bringt man in die Spitze des ausgezogenen Glasröhrchens (Fig. 34) ein Körnchen arsenige Säure (*a*), schiebt darüber ein durch Zerschlagen einer ganz frisch ausgeglühten Kohle gewonnenes Kohlen-

splitterchen und erhitzt erst dieses, dann die arsenige Säure zum Glühen, so bildet sich, indem die Dämpfe der arsenigen Säure durch die

Fig. 34.



glühende Kohle reducirt werden; bei *c* ein Spiegel von metallischem Arsen, welcher sich, wenn man die Röhre zwischen *b* und *c* abschneidet und dann in geneigter Lage (so dass *c* oben ist) erhitzt, unter Verbreitung des knoblauchartigen Geruches verflüchtigt. Es ist dies wie die einfachste, so die sicherste Methode, die reine arsenige Säure zu erkennen.

12. Werden arsenigsaure Salze, arsenige Säure oder Schwefelarsen mit einem Gemenge von gleichen Theilen trockenem kohlensaurem Natron und Cyankalium zusammengeschmolzen, so wird alles Arsen und je nach der Natur der Base auch diese reducirt, indem der Sauerstoff derselben einen Theil des Cyankaliums in cyansaures Kali verwandelt. Bei der Reduction von Schwefelarsen bildet sich Rhodankalium. — Man bringt die völlig trockne Arsenverbindung in ein am einen Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen (Fig. 35) und überschüttet sie mit

Fig. 35.

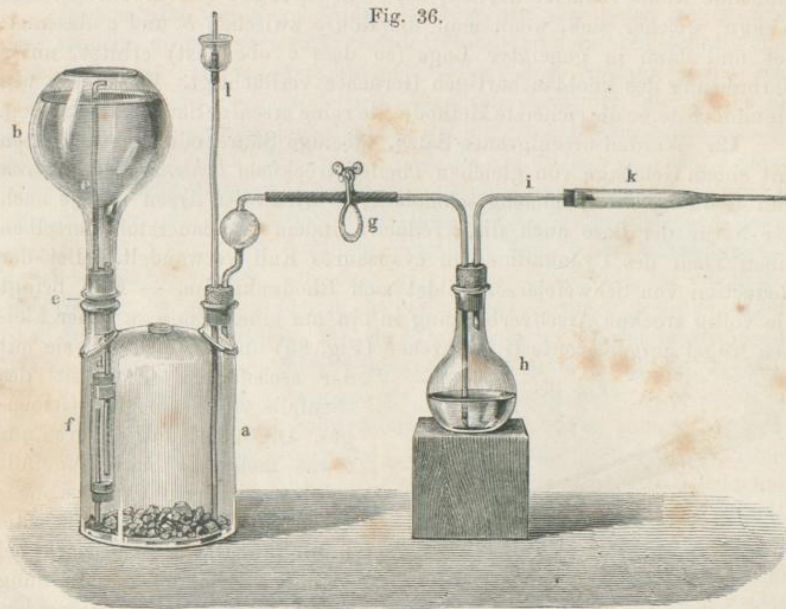


der sechsfachen Quantität des ebenfalls völlig trocknen Gemenges. Die Kugel darf dadurch nur etwas mehr als halb angefüllt werden, widrigenfalls das schmelzende Cyankalium sich leicht in die Röhre hinaufzieht. Entweicht bei gelindem Erhitzen der Mischung

noch etwas Wasser, so führt man ein zusammengedrehtes Fliesspapierstreifchen in die Röhre, um sie davon völlig zu befreien. Der Versuch gelingt in der That nur dann gut und sicher, wenn man auf das Austreiben des Wassers, das Trocknen und Reinigen der Röhre die grösste Sorgfalt verwendet. Die Reduction erfolgt beim stärkeren Erhitzen mit der Gas- oder Spirituslampe, wobei man nicht zu früh aufhören muss, indem es oft eine kleine Weile dauert, bis sich das Arsen vollständig sublimirt hat. Der Spiegel, welchen man bei *b* erhält, ist von ausgezeichnete Reinheit. Man bekommt einen solchen aus allen den arsenigsauren Sal-

zen, deren Basen entweder gar nicht oder zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, die in der Hitze ihr Arsen theilweise oder ganz verlieren. — Diese Methode, Arsenverbindungen mit Cyankalium zu reduciren, verdient wegen ihrer Einfachheit, wegen der Sicherheit ihres Resultates, auch bei Gegenwart sehr kleiner Mengen von Arsen, und wegen der Reinlichkeit, mit welcher sie ausgeführt werden kann, ganz besonders hervorgehoben zu werden. — Vorzüglich geeignet ist sie zur directen Darstellung metallischen Arsens aus Schwefelarsen, in welcher Beziehung sie zweifelsohne alle früher angegebenen Methoden an Einfachheit und Genauigkeit übertrifft. — Die Empfindlichkeit der Reductionsmethode mit Cyankalium lässt sich ausserordentlich steigern, wenn man das Gemenge in einem Strome von trockenem kohlensaurem Gas erhitzt. — Allen und jeden Anforderungen entsprechende Resultate bekommt man nach eigenen, in Gemeinschaft mit L. v. Babo angestellten Versuchen auf folgende Weise mit dem in Fig. 36, 37 und 38 abgebildeten Apparat.

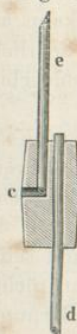
Fig. 36.



a ist eine Flasche zur Entwicklung von Kohlensäure. Sie enthält grössere Stücke festen Kalksteins oder Marmors. Auf derselben ist der Kolben *b* mittelst eines eigens durchbohrten Kautschuk- oder Korkstopfens *c* in der Art aufgesetzt, dass durch eine in der Durchbohrung angebrachte Röhre *d* die Flüssigkeit der Entwicklungsflasche mit dem Kolben communiciren kann, während durch eine zweite Röhre *e* der Aus- und Eintritt der Luft ermöglicht ist. Erstere ist mit einer Absperrung *f* versehen und reicht an der tiefsten Stelle bis dicht auf den Boden.

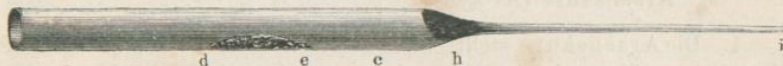
Die Sperrvorrichtung ist aus dünnwandigen, beziehungsweise möglichst weiten Röhren construiert; die Röhre *e* ist oben etwas umgebogen, um das Aufnehmen etwa herabfallender Tropfen zu verhindern. Ihr anderes Ende communicirt mit einer bei *c* angebrachten seitlichen Oeffnung des Sto-

Fig. 37.



pens und somit mit der Atmosphäre, wie sich dies aus Fig. 37 deutlicher ansehen lässt. Die sonstige Einrichtung dieses von Röllig construirten, sehr zweckmässigen Gasentwicklungsapparates, welcher mittelst des Schraubenquetschhahnes *g* ein genaues Reguliren des Gasstromes gestattet, ergibt sich aus der Fig. 36. Das Eingiessen des Wassers und der Salzsäure geschieht durch die Trichterröhre *l*, welche dann mittelst eines kautschuk-umkleideten Glasstäbchens verschlossen wird. Das aus *g* austretende kohlen-saure Gas gelangt zunächst in die kleine Kochflasche *h*, woselbst es durch die darin befindliche concentrirte Schwefelsäure getrocknet wird. Die Röhre *i* führt die Kohlensäure in die Reductionsröhre *k*, welche in Fig. 38 in $\frac{1}{3}$ ihrer Länge abgebildet ist, und welcher ich eine Weite von 8 Millimeter im Lichten zu geben pflege.

Fig. 38.



Wenn der Apparat zugerüstet und mit Kohlensäure gefüllt ist, reibt man in einem etwas erwärmten Reibschälchen das zur Reduction bestimmte völlig trockne Schwefelarsen oder arsenigsaure Salz mit 12 Thln. eines aus 3 Thln. kohlen-saurem Natron und 1 Thl. Cyankalium bestehenden, wohlgetrockneten Gemenges zusammen, bringt das Pulver auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis *e* ein und dreht alsdann die Röhre halb um die Axe. Das Gemenge kommt auf diese Weise an die Stelle *de* der Reductionsröhre zu liegen, ohne dass sie sonst an einem anderen Theile beschmutzt wird. Die so gefüllte Röhre steckt man nunmehr an den Gasentbindungsapparat, lässt durch Oeffnen des Hahns *g* (Fig. 36) einen mässigen Kohlensäurestrom austreten und trocknet das Gemenge aufs Sorgfältigste aus, indem man die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer Lampe sehr gelinde erwärmt. Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschwunden, so verlangt-samt man den Gasstrom so, dass die einzelnen Blasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, und erhitzt dann den Theil *c* (Fig. 38) durch eine Gas- oder Spirituslampe zum Glühen. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man mit einer zweiten Gas- oder grösseren Weingeistlampe das Gemenge, von *d* nach *e* fortschreitend, bis alles Arsen ausgetrieben ist. — Das reducirt Arsen legt sich bei *h* an, während ein kleiner Theil bei *i* entweicht und die Luft mit Knob-

lauchgeruch erfüllt. Man rückt zuletzt mit der zweiten Lampe bis gegen *c* langsam vor und treibt auf diese Weise alles Arsen, was sich etwa in dem weiten Theile der Röhre angelegt hat, nach *h*. Ist dieses geschehen, so schmelzt man die Röhre an der Spitze zu und treibt den Spiegel durch Erhitzen von *i* nach *h* hin zusammen, wodurch er ein ganz besonders schönes und rein metallisches Ansehen bekommt. Man kann auf diesem Wege aus $\frac{1}{300}$ Gran Schwefelarsen noch vollkommen deutliche Metallspiegel darstellen. — Schwefelantimon oder andere Antimonverbindungen, auf gleiche Art behandelt, liefern keine Metallspiegel.

13. Wird arsenige Säure oder eine ihrer Verbindungen auf *Kohle* der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so verbreitet sich, besonders wenn der Probe noch etwas Soda zugesetzt wird, der mehrmals erwähnte charakteristische, an den des Knoblauchs erinnernde Geruch, welcher in der Reduction und Wiederoxydation des Arsens seinen Grund hat und selbst sehr kleine Spuren desselben erkennen lässt. Diese Reaction kann nichtsdestoweniger, wie alle, welche sich auf Gerüche gründen, zu Irrungen führen.

§. 133.

c. Arsensäure (AsO_5).

1. Die Arsensäure stellt eine wasserhelle oder weisse, an der Luft allmählich zerfliessende, in Wasser langsam, aber in grosser Menge lösliche Masse dar. Bei gelinder Glühhitze schmilzt sie ohne Zersetzung, bei höherer Temperatur zerfällt sie in Sauerstoff und arsenige Säure, welche sich verflüchtigt. Sie wirkt sehr giftig.

2. Die arsensauren Salze sind meist in Wasser unlöslich. Löslich sind von den sogenannten neutralen Salzen nur die mit alkalischer Basis. Die meisten neutralen und basischen arsensauren Salze ertragen starke Glühhitze, ohne zerlegt zu werden. Die sauren Salze verlieren ihren Säureüberschuss, indem er in arsenige Säure und Sauerstoff zerfällt.

Eine Auflösung der Arsensäure oder eines arsensauren Salzes in Salzsäure kann, wenn sie nicht zu reich an Salzsäure ist, andauernd gekocht werden, ohne dass sich Chlorarsen verflüchtigt; erst wenn der Rückstand aus etwa gleichen Theilen Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und Wasser besteht, entweichen mit dem Chlorwasserstoff Spuren von Arsenchlorür.

3. *Schwefelwasserstoff* fällt alkalische und neutrale Lösungen nicht, in gesäuerten veranlasst er zunächst unter Abscheidung von Schwefel eine Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure; dann eine Fällung von arsenigem Sulfid. Dieser Process wiederholt sich, bis endlich alles Arsen als AsS_3 , gemengt mit 2 S, ausgefällt ist (Wackenroder, Ludwig, H. Rose). Die Einwirkung erfolgt nie sogleich, in verdünnten Lösungen oft erst nach langem Stehen, z. B. nach 12 bis 24 Stunden; sie wird durch Erwärmen (auf etwa 70°C.) sehr beschleunigt. Fügt man zur Auflösung der freien oder gebundenen Arsensäure schweflige

Säure oder schwefligsaures Natron und etwas Salzsäure, so setzt sich die schweflige Säure (am schnellsten beim Erwärmen) mit der Arsensäure um, es entsteht arsenige Säure und Schwefelsäure. Fügt man jetzt Schwefelwasserstoff zu, so wird alles Arsen sofort als arseniges Sulfid gefällt.

4. *Schwefelammonium* verwandelt in neutralen und alkalischen Lösungen die Arsensäure in Arsensulfid, welches als Arsensulfid-Schwefelammonium in Lösung bleibt. Durch Zusatz von Säure wird diese Verbindung zersetzt, das Schwefelarsen scheidet sich ab. Die Abscheidung geht schneller vor sich als aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff. Durch Erwärmen wird sie begünstigt. Der so entstehende Niederschlag ist kein Gemenge von AsS_3 mit S_2 , sondern AsS_5 .

5. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt unter den bei der arsenigen Säure angegebenen Umständen einen sehr charakteristischen, rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd (3AgO , AsO_5), welcher in verdünnter Salpetersäure und in Ammon leicht löslich ist und auch von salpetersaurem Ammon etwas gelöst wird. Löst man daher ein wenig des Niederschlages in sehr viel Salpetersäure, so entsteht oft beim Neutralisiren mit Ammon der Niederschlag nicht wieder. Die ammoniakalische Lösung des arsensauren Silberoxyds scheidet beim Kochen kein metallisches Silber ab (Unterschied der Arsensäure von der arsenigen Säure).

6. *Schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt unter den bei der arsenigen Säure angeführten Umständen einen blaugrünlischen Niederschlag von arsensaurem Kupferoxyd (2CuO , HO , AsO_5).

7. Erhitzt man eine verdünnte, mit etwas Salzsäure versetzte Arsensäurelösung mit metallischem *Kupfer*, so bleibt das Kupfer vollkommen blank (Werther, Reinsch), setzt man aber zu einem Volumen der Lösung zwei Volumina concentrirte Salzsäure, so überzieht sich das Kupfer, in derselben Art wie bei arseniger Säure, mit einem grauen Ueberzug. Die Reaction ist unter solchen Umständen eben so empfindlich als bei Anwesenheit von arseniger Säure (Reinsch).

8. Zu *Zink* bei Gegenwart von Schwefelsäure, zu *Cyankalium* und vor dem *Löthrohr* verhalten sich die arsensauren Verbindungen wie die der arsenigen Säure. Bewerkstelligt man die Reduction der Arsensäure durch Zink in einem Platinschälchen, so färbt sich das Platin nicht schwarz (Unterschied vom Antimon).

9. Bringt man zu einer klaren Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und nicht zu wenig Ammon die Lösung von Arsensäure oder die eines in Wasser löslichen arsensauren Salzes, so scheidet sich bei concentrirten Lösungen sogleich, bei verdünnten nach längerer Zeit ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia (2MgO , NH_4O , $\text{AsO}_5 + 12\text{aq.}$) aus. Löst man ein Pröbchen des Niederschlages auf einem Uhrglase in einem Tropfen Salpetersäure, fügt ein wenig salpetersaures Silberoxyd zu und berührt die Lösung mit einem

in Ammon getauchten Glasstabe, so bildet sich braunrothes arsensaures Silberoxyd, — leitet man in die salzsaure Lösung der arsensauren Ammonmagnesia Schwefelwasserstoff unter Erwärmen, so entsteht ein gelber Niederschlag (Unterschiede der arsensauren von der phosphorsauren Ammonmagnesia).

§. 134.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Ich werde im Folgenden zunächst die verschiedenen Wege bezeichnen, welche geeignet sind, Zinn, Antimon und Arsen neben einander zu erkennen oder von einander zu trennen, und sodann die Methoden besprechen, welche eine Unterscheidung der verschiedenen Oxydationsstufen jedes einzelnen Metalls ermöglichen.

1. Hat man ein Gemenge von Schwefelzinn, Schwefelantimon und Schwefelarsen, reibt man einen Theil desselben mit einem Theile trockenem kohlensaurem Natron und einem Theile salpetersaurem Natron zusammen und trägt diese Mischung portionenweise in einen kleinen Porzellantiegel ein, in welchem man bei nicht zu starker Hitze 2 Thle. salpetersaures Natron im Schmelzen erhält, so erfolgt Oxydation der Schwefelmetalle unter schwacher Verpuffung. Die geschmolzene Masse enthält Zinnoxid, antimonsaures und arsensaures Natron neben schwefelsaurem, kohlen-saurem, salpetersaurem und salpetrigsaurem Natron. Die Hitze darf nicht so sehr gesteigert und das Schmelzen nicht so lange fortgesetzt werden, dass aus dem salpetrigsauren Natron Aetznatron entsteht, damit sich kein in Wasser lösliches zinnsaures Natron bildet. Beim Behandeln mit wenig kaltem Wasser bleibt Zinnoxid und antimonsaures Natron ungelöst, arsensaures Natron und die übrigen Salze lösen sich. — Säuert man das Filtrat mit Salpetersäure an und erwärmt, um Kohlensäure und salpetrige Säure zu entfernen, so kann man die Arsensäure nach §. 133. 5. mit salpetersaurem Silberoxyd oder nach §. 133. 9. mit einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon entdecken und ab-scheiden.

Behandelt man den einmal mit kaltem Wasser und dreimal mit schwachem Weingeist ausgewaschenen, aus Zinnoxid und antimonsaurem Natron bestehenden Rückstand in der Höhlung des Deckels eines Platin-tiegels mit etwas Salzsäure und erwärmt gelinde, so löst er sich entwe-der ganz oder es bleibt, wenn viel Zinn vorhanden, ein weisser Nieder-schlag ungelöst. — Fügt man, unbekümmert um letzteren, ein Stückchen Zink hinzu, so werden die Metalle abgeschieden und das Antimon gibt sich sogleich durch die Schwarzfärbung des Platins zu erkennen. Nimmt man, nachdem die Wasserstoffentwicklung fast beendet ist, den Rest des Zinks heraus und erwärmt den Inhalt des Deckels mit etwas Salz-säure, so löst sich das Zinn zu Chlorür, während das Antimon in Form schwarzer Flocken zurückbleibt. Ersteres kann in der Lösung mit Queck-

silberchlorid oder einer Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium erkannt, letzteres nach dem Lösen in etwas Königswasser mit Schwefelwasserstoff näher geprüft werden. Da dieses Verfahren, Arsen, Zinn und Antimon neben einander zu entdecken, in den Gang der Analyse aufgenommen ist, so habe ich hier nur die Grundlage besprochen und verweise in Betreff der speciellen Ausführung auf den ersten Abschnitt der zweiten Abtheilung.

2. Behandelt man die gemengten Schwefelmetalle, nachdem man sie durch Auflegen des sie enthaltenden Filters auf Fliesspapier von dem grössten Theil des anhaftenden Wassers befreit hat, mit rauchender Salzsäure in gelinder Wärme, so löst sich das Schwefelantimon und das Schwefelzinn, während das Schwefelarsen fast vollständig ungelöst bleibt. Behandelt man es mit Ammon und verdampft die Lösung unter Zusatz eines Körnchens von kohlen saurem Natron, so lässt sich aus dem Rückstande mit Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom leicht ein Arsen spiegel erhalten (§. 132. 12.). Die das Zinn und Antimon enthaltende Lösung kann man nach 1. behandeln.

Bei grossem Antimonüberschuss kann man letztere auch mit andert halb-kohlen saurem Ammon im Ueberschuss versetzen und kochen. Es löst sich alsdann ein grosser Theil des Antimons, während wenig Antimon oxyd enthaltendes Zinn oxyd zurückbleibt. In diesem kann nun das Zinn um so leichter nach der in 1. angegebenen Methode nachgewiesen werden (Bloxam).

3. Digerirt man die gemengten Schwefelmetalle mit etwas festem gewöhnlichem anderthalbfach kohlen saurem Ammon und Wasser in gelinder Wärme, so löst sich das Schwefelarsen, während Schwefelantimon und Schwefelzinn zurückbleiben. Aber auch diese Trennung ist nicht ganz vollständig; es geht leicht eine Spur Schwefelantimon in die Lösung über, während etwas Schwefelarsen im Rückstande bleibt. Man muss daher das aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure niederfallende Schwefelarsen, namentlich wenn es nur einige Flocken sind, nach dem Auswaschen mit Ammon behandeln, die Lösung unter Zusatz eines Körnchens von kohlen saurem Natron verdampfen und den Rückstand mit Cyankalium im Kohlensäurestrom schmelzen, um einen Arsen spiegel zu erhalten, wenn man ganz sicher gehen will. Der in kohlen saurem Ammon unlösliche Rückstand ist nach 2. zu behandeln.

4. Löst man Schwefelantimon, Schwefelzinn und Schwefelarsen in Schwefelkalium, fügt einen grossen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure zu, digerirt einige Zeit im Wasserbade, kocht bis alle schweflige Säure verjagt ist und filtrirt, so enthält das Filtrat alles Arsen als arsenige Säure (daraus durch Schwefelwasserstoff fällbar), während Schwefelantimon und Zinnsulfid ungelöst bleiben (Bunsen). Letztere sind alsdann nach 2. zu behandeln.

5. Bei der Analyse von Metalllegirungen erhält man öfters Zinn oxyd, Antimon oxyd und Arsensäure zusammen als in Salpetersäure unlös-

lichen Rückstand. Man schmelzt diesen am besten mit Natronhydrat im Silbertiegel, weicht mit Wasser auf, fügt (dem Volumen nach) $\frac{1}{3}$ Weingeist zu, filtrirt das ungelöst bleibende antimonsaure Natron ab und wäscht es mit schwachem Weingeist aus, dem man einige Tropfen kohlen-saure Natronlösung zugesetzt hat. Bei Anwesenheit von viel Zinn ist es zweckmässig, den Rückstand nochmals auf gleiche Art zu behandeln, um alles Zinn auszuziehen. — Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, und fällt unter Erwärmen Zinn und Arsen als Schwefelmetalle. Erhitzt man diese im Schwefelwasserstoffstrom, so bleibt alles Zinn als Schwefelzinn zurück, während sich das Schwefelarsen verflüchtigt und in Ammon aufgefangen werden kann (H. Rose).

6. Dass man Arsen und Antimon auch durch Behandlung des bei der Marsh'schen Probe erhaltenen Spiegels mit Schwefelwasserstoff und Trennung der erzeugten Schwefelmetalle mit salzsaurem Gas scheiden und neben einander erkennen kann (§. 132. 10), rufe ich hier ins Gedächtniss, — aber auch auf folgende Art lassen sich Antimon und Arsen, wenn sie als Wasserstoffverbindungen gemengt sind, trennen. Man leitet die mit überschüssigem Wasserstoff gemengten Gase (nachdem man sie, um Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, durch eine Röhre geführt hat, die mit verdünnter Bleizuckerlösung benetzte Glas-splitter enthält) in langsamem Strome in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Das im Gase enthaltene Antimon fällt fast vollständig als schwarzes Antimonsilber (Ag_3Sb) nieder, während das Arsen unter Silber-reduction als arsenige Säure in Lösung übergeht und in dieser durch vorsichtigen Zusatz von Ammon als arsenigsaures Silberoxyd oder — nach Ausfällung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure — mittelst Schwefelwasserstoffs nachgewiesen werden kann. Da aber in die Lösung stets auch etwas Antimon übergeht, so darf man einen daraus durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag nie ohne weitere Prüfung als Schwefelarsen betrachten. Die Prüfung erfolgt nach §. 132. 12. — In dem niedergefallenen, oft mit viel Silber gemengten Antimonsilber entdeckt man das Antimon am leichtesten, wenn man den durch Auskochen mit Wasser von arseniger Säure vollständig befreiten Niederschlag mit Weinsteinsäure und Wasser zum Sieden erhitzt. Es löst sich dann nur das Antimon, und in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung lässt es sich durch Schwefelwasserstoff leicht entdecken (A. W. Hofmann).

7. Zinnoxidul und Zinnoxid lassen sich in der Art neben einander erkennen, dass man eine Probe der beide enthaltenden Lösung mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid oder einer Mischung von Ferridecyan-kalium und Eisenchlorid auf Oxydul, eine andere aber durch Eingiessen der nur wenig freie Säure enthaltenden Lösung in eine concentrirte heisse Lösung von schwefelsaurem Natron auf Oxyd prüft.

8. Antimonoxyd lässt sich neben Antimonsäure durch die §. 131, 9. angeführte Reaction, — Antimonsäure neben Antimonoxyd

durch Behandeln des von anderen Substanzen freien Oxyds mit Salzsäure und Jodkalium (§. 131, 2. u. 3.) entdecken.

9. Arsenige Säure und Arsensäure lassen sich in Lösungen durch salpetersaures Silberoxyd von einander unterscheiden. Enthält der Niederschlag wenig arsensaures und viel arsenigsaures Silberoxyd, so lässt sich ersteres nur dann erkennen, wenn man vorsichtig höchst verdünnte Salpetersäure tropfenweise hinzufügt, durch welche zunächst das gelbe arsenigsaure Silberoxyd gelöst wird. — Besser noch findet man kleine Mengen von Arsensäure neben arseniger Säure mittelst einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon (§. 133, 9.), durch welches Mittel auch eine wirkliche Scheidung beider bewerkstelligt wird. — Arsenige Säure gibt sich neben Arsensäure schon dadurch zu erkennen, dass in der angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff ohne Erwärmen sogleich Fällung eintritt, was bei Arsensäure nicht der Fall ist; — leicht lässt sie sich auch an der durch arsenige Säure zu bewirkenden Reduction des Kupferoxyds in alkalischer Lösung entdecken, sowie daran, dass sich bei Anwesenheit von arseniger Säure aus der ammoniakalischen Lösung der Silbersalze beim Kochen metallisches Silber ausscheidet. — Soll die Schwefelungsstufe eines Schwefelarsens in einem Sulfosalze ermittelt werden, so kocht man die alkalische Lösung desselben mit Wismuthoxydhydrat, filtrirt von dem Schwefelwismuth ab und prüft, ob das Filtrat arsenige oder Arsensäure enthält. Dreifach- und Fünffach-Schwefelarsen werden unterschieden, indem man zunächst etwa beigemengten Schwefel mit Schwefelkohlenstoff auszieht, dann den Rückstand in Ammon löst, salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss zufügt, das Schwefelsilber abfiltrirt und beobachtet, ob bei Zusatz von Ammon arsenigsaures oder arsensaures Silberoxyd entsteht.

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Oxyde der sechsten Gruppe.

§. 135.

a. Iridiumoxyd (IrO_2). Das Iridium kommt in Verbindung mit Platin und anderen Metallen in den Platinerzen, ferner namentlich als Osmiumiridium vor. Es wird in neuerer Zeit, legirt mit Platin, zu Tiegelu etc. verwendet. Dem Platin ähnliches, aber sprödes Metall, äusserst schwer schmelzbar. Compact oder durch Wasserstoff in der Glühhitze reducirt, löst es sich in keiner Säure, auch nicht in Königswasser (Unterschied von Gold und Platin), auf nassem Wege, etwa durch Ameisensäure, reducirt, oder legirt mit viel Platin löst es sich in Königswasser zu Chlorid (IrCl_2). Schmelzendes saures schwefelsaures Kali oxydirt, aber löst nicht (Unterschied von Rhodium). Mit Natronhydrat bei Luftzutritt, oder mit salpetersaurem Natron geschmolzen, oxydirt es sich. Die entstandene Verbindung des Iridiumsesquioxids (Ir_2O_3) mit Natron löst sich theilweise in Wasser; erwärmt man sie mit Königswasser, so löst sie sich mit tief schwarzrother Farbe zu Iridiumchlorid (IrCl_2) und Chlornatrium.

Behandelt man mit Chlornatrium gemischtes gepulvertes Iridium bei beginnender Rothgluth mit Chlorgas, so bildet sich Natrium-Iridiumchlorid, welches sich in

Wasser mit tief rothbrauner Farbe löst. *Kali*, im Ueberschuss zugesetzt, verwandelt die dunkle Farbe der Lösung in eine grünliche, gleichzeitig schlägt sich etwas braunschwarzes Kalium-Iridiumchlorid nieder. Erhitzt man die Lösung und setzt sie längere Zeit der Luft aus, so färbt sie sich anfangs röthlich, später lasurblau (charakteristischer Unterschied von Platin), verdampft man zur Trockne und behandelt mit Wasser, so bleibt ein blauer Niederschlag von Iridiumoxyd (IrO_2) ungelöst, die Flüssigkeit ist farblos. — *Schwefelwasserstoff* entfärbt zuerst die Auflösungen des Chlorids, es bildet sich unter Schwefelabscheidung Chlorür, später schlägt sich braunes Schwefeliridium nieder. *Schwefelammonium* fällt denselben Niederschlag, er löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht. *Chlorkalium* fällt Kaliumiridiumchlorid als braunschwarzes, in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium nicht lösliches Pulver. *Chlorammonium* fällt aus concentrirten Lösungen Ammonium-Iridiumchlorid in Gestalt eines schwarzrothen, aus mikroskopischen Octaëdern bestehenden, in concentrirter Salmiaklösung nicht löslichen Pulvers. Ammonium- wie Kaliumiridiumchlorid färbt sich, namentlich in heisser Lösung, bei Zusatz *salpetrigsauren Kalis* olivengrün, indem Ammonium- oder Kalium-Iridiumsesquichlorid entsteht $[2 (\text{K Cl}, \text{Ir Cl}_2) + \text{K O}, \text{NO}_3 = 3 \text{K Cl}, \text{Ir}_2 \text{Cl}_3 + \text{NO}_4]$; beim Erkalten krystallisirt dasselbe heraus. Beim Erhitzen oder Abdampfen mit einem Ueberschuss von salpetrigsaurem Kali färbt sich die grüne Lösung gelb und lässt dann beim Kochen eine weisse, in Wasser und Salzsäure kaum lösliche Verbindung fallen (wesentlicher Unterschied und Grundlage einer Trennungsmethode von Platin) (Gibbs). — Löst man Iridiumsalmiak durch Sieden mit Wasser und fügt *Oxalsäure* zu, so tritt Reduction des Iridiumchlorids zu Sesquichlorid ein, weshalb die Lösung beim Erkalten klar bleibt (Unterschied von Platin) (C. Lea). Kocht man Iridiumchloridlösung mit *Zinnchlorür*, fügt Kali im Ueberschuss zu und erhitzt, so entsteht ein lederfarbiger Niederschlag. *Eisenvitriol* entfärbt, aber fällt nicht, *Zink* scheidet schwarzes Iridium ab.

b. *Oxyde des Molybdäns*. Das Molybdän kommt nicht verbreitet und nur in mässiger Menge in der Natur vor, namentlich als Schwefelmolybdän und als molybdänsaures Bleioxyd (Gelbbleierz). Seit der Einführung des molybdänsauren Ammons als Entdeckungs- und Bestimmungsmittel der Phosphorsäure hat das Molybdän für die praktische Chemie grössere Wichtigkeit erlangt. Das Molybdän ist zinnweiss, etwas geschmeidig, beim Erhitzen an der Luft oxydirbar, in Salpetersäure löslich, sehr schwer schmelzbar, das Molybdänoxydul (MoO) und das Sesquioxyd (Mo_2O_3) sind schwarz, das Oxyd (MoO_2) dunkelbraun. Alle gehen an der Luft erhitzt oder mit Salpetersäure behandelt in Molybdänsäure (MoO_3) über. — Diese stellt eine weisse, poröse Masse dar, welche sich in Wasser zu feinen Schüppchen zertheilt, sie schmilzt in Rothglühhitze, verflüchtigt sich in geschlossenen Gefässen erst bei sehr hoher Temperatur, an der Luft schon in Rothgluth und sublimirt zu durchsichtigen Blättchen und Nadeln. Die ungeglühte Säure löst sich in Säuren. Die Lösungen sind farblos, färben sich in Berührung mit *Zink* oder *Zinn* erst blau, dann grün, endlich unter Fällung von Oxydul schwarz, durch Digestion mit *Kupfer* färbt sich die schwefelsaure Lösung blau, die salzsaure Lösung braun. Die Reaction tritt oft erst nach einiger Zeit ein. *Ferrocyankalium* erzeugt einen rothbraunen, *Galläpfelaufguss* einen grünen Niederschlag. Wenig *Schwefelwasserstoff* färbt die Lösungen blau, mehr fällt braunschwarz; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erscheint anfangs grün. Beim Stehen, Erwärmen und wiederholten Einleiten von Schwefelwasserstoff schlägt sich aber endlich, wenn auch schwer, alles Molybdän als braunschwarzes Dreifach-Schwefelmolybdän (MoS_3) nieder. Der Niederschlag löst sich in alkalischen Schwefelmetallen, Säuren schlagen aus den entstandenen Sulfosalzen die Sulfosäure (MoS_3) nieder; Erwärmen begünstigt die Abscheidung. Beim Glühen an der Luft oder durch Erhitzen mit Salpetersäure geht das Schwefelmolybdän in Molybdänsäure über. Versetzt man eine Molybdänsäure enthaltende Lösung mit Rhodankalium und etwas Salzsäure, so

färbt sie sich nicht, fügt man aber etwas Zink hinzu, so tritt Reduction und in Folge dessen Bildung von dem Oxyd oder auch dem Sesquioxid entsprechenden Molybdän-Rhodaniden ein, die Flüssigkeit färbt sich durch diese carminroth. Phosphorsäurezusatz vernichtet die Reaction nicht (Unterschied von Eisenrhodanid), beim Schütteln der rothen Flüssigkeit mit Aether lösen sich die Rhodanide im Aether und es bildet sich daher eine rothe Aetherschicht (C. D. Braun).

Die Molybdänsäure wird von den Lösungen *reiner und kohlensaurer Alkalien* leicht aufgenommen; aus den concentrirten Lösungen fällt *Salpetersäure* oder *Salzsäure* Molybdänsäure, welche sich bei grösserem Säurezusatz wieder löst. Die Lösungen der molybdänsauren Alkalien werden durch *Schwefelwasserstoff* gelb gefärbt und geben dann auf Zusatz von Säuren einen braunschwarzen Niederschlag. — Das Verhalten der Molybdänsäure zu *Phosphorsäure* und Ammon siehe §. 142. 10.

Erhitzt man Molybdänsäure auf der Kohle in der *Oxydationsflamme*, so verflüchtigt sie sich. Die Kohle beschlägt sich mit einem gelben, oft krystallinischen, beim Erkalten weissen Pulver. In der *Reductionsflamme* entsteht metallisches Molybdän, welches beim Abschlännen der Kohle als graues Pulver erhalten wird. Schwefelmolybdän liefert in der Oxydationsflamme schweflige Säure und die Kohle beschlagende Molybdänsäure.

c. **Oxyde des Wolframs.** Das Wolfram (Scheel, Tungsteinmetall) kommt nicht verbreitet und nur in sehr mässiger Menge in der Natur vor. Die häufigsten Wolframminerale sind der Tungstein (wolframsaurer Kalk) und der Wolfram (wolframsaures Eisen- und Manganoxydul). Das Wolfram, durch Reduction der Wolframsäure mittelst Wasserstoffs in starker Glühhitze dargestellt, ist ein eisengraues Pulver, sehr schwer schmelzbar. Das pulverförmige geht, an der Luft geglüht, in Wolframsäure (WO_3), im Strome luftfreien, trocknen Chlorgases geglüht, in sublimirendes, schwarzvioletes Chlorid (WCl_3) und die flüchtigere rothe Verbindung WCl_2 , WCl_3 über, welche durch Wasser in die entsprechenden Oxydhydrate und Salzsäure zerlegt werden. — Säuren, selbst Königswasser, lösen das Wolfram nicht, ebensowenig wird es von Kalilauge, wohl aber von mit unterchlorigsaurem Alkali versetzter aufgenommen. Das Wolframoxyd ist schwarz, geht, bei Luftzutritt stark geglüht, in Wolframsäure über. Die Wolframsäure ist citronengelb, feuerbeständig, unlöslich in Wasser und Säuren. Beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln der Schmelze mit Wasser erhält man anfangs eine saure, keine Wolframsäure enthaltende Lösung. Nach deren Entfernung löst sich der aus wolframsaurem Kali mit stark vorwaltender Wolframsäure bestehende Rückstand, und zwar dann vollständig, wenn man dem Wasser kohlensaures Ammon zusetzt (Unterschied und Trennungsmittel von Kieselsäure). Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien entstehen leicht, beim Kochen mit deren Lösungen schwer, in Wasser lösliche wolframsaure Alkalien. *Salzsäure*, *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* fallen deren Lösung weiss, die Niederschläge sind im Ueberschuss der Säuren unlöslich (Unterschied von Molybdänsäure), in Ammon aber löslich. Verdampft man mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Wasser, so bleibt die Wolframsäure zurück. *Chlorbaryum*, *Chlorcalcium*, *salpetersaures Silberoxyd*, *salpetersaures Quecksilberoxydul* fallen weiss, *Ferrocyankalium* färbt bei Zusatz von etwas Säure tief braunroth, nach einiger Zeit entsteht ein gleichgefärbter Niederschlag, *Galläpfelinctur* fällt bei Zusatz von etwas Säure braun, *Schwefelwasserstoff* fällt die sauren Lösungen kaum irgend, *Schwefelammonium* fällt die Lösung der wolframsauren Alkalien nicht, beim Ansäuern schlägt sich hellbraunes Schwefelwolfram (WS_3) nieder, welches in reinem Wasser etwas, in Salze enthaltendem nicht löslich ist. *Zinnchlorür* bewirkt einen gelben Niederschlag, säuert man mit Salzsäure an und erhitzt, so wird derselbe schön blau (sehr empfindliche und charakteristische Reaction). Versetzt man die Lösung der wolframsauren Alkalien mit Salzsäure, besser noch mit überschüssiger Phosphorsäure, und fügt *Zink* zu, so erhält man schön blaue Färbung. — *Phosphorsalz* löst Wolfram-

säure. Die Perle, der Oxydationsflamme ausgesetzt, erscheint klar, farblos bis gelblich, in der Reductionsflamme nimmt sie rein blaue und bei Eisenvitriolzusatz blutrothe Farbe an. Mit sehr wenig *Soda* im Kohlengrübchen der inneren Flamme ausgesetzt, erhält man abschlämmbares Wolframpulver. — Die im Wasser unlöslichen wolframsauren Salze können meist durch Digestion mit Säuren zersetzt werden. Das Mineral Wolfram, welches von Säuren schwer angegriffen wird, schmelzt man mit kohlensaurem Alkali. Wasser nimmt dann aus der Schmelze wolframsaures Alkali auf.

d. Oxyde des Tellurs. Das Tellur kommt gediegen, mit anderen Metallen legirt und als tellurige Säure in kleiner Menge und geringer Verbreitung vor. Weisses, sprödes, leicht schmelzbares Metall, in einer Glasröhre sublimirbar, an der Luft erhitzt mit grünlichblauer Flamme verbrennend unter Verbreitung dicker weisser Dämpfe von telluriger Säure. Das Tellur löst sich nicht in Salzsäure, leicht in Salpetersäure zu telluriger Säure (TeO_2). In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich gepulvertes Tellur mit Purpurfarbe, bei Wasserzusatz fällt es wieder nieder. Die tellurige Säure ist weiss, in gelinder Glühhitze zur gelben Flüssigkeit schmelzbar, an der Luft in starker Glühhitze flüchtig, bildet kein krystallinisches Sublimat. Die wasserfreie Säure löst sich leicht in Salzsäure, wenig in Salpetersäure, leicht in Kalilauge, langsam in Ammon, fast nicht in Wasser. Das Hydrat der tellurigen Säure ist weiss, in kaltem Wasser merklich löslich, in Salzsäure und Salpetersäure löslich. Aus den Lösungen fällt bei Wasserzusatz weisses Hydrat nieder; aus der salpetersauren Lösung scheidet sich nach einiger Zeit schon so fast alle tellurige Säure krystallinisch aus. *Reine und kohlen saure Alkalien* fallen aus der salzsauren Lösung weisses Hydrat, im Ueberschuss der Fällungsmittel löslich, — *Schwefelwasserstoff* fällt saure Lösungen braun (Farbe ähnlich der des Zinnsulfürs), der Niederschlag (TeS_2) löst sich in Schwefelammonium sehr leicht. *Schwefligsaures Natron*, *Zinnchlorür*, *Zink* fallen schwarzes metallisches Tellur. — Tellursäure (TeO_3) bildet sich beim Schmelzen des Tellurs oder telluriger Verbindungen mit salpetersauren und kohlen sauren Alkalien. Die Schmelze ist in Wasser löslich, sie bleibt beim Ansäuern mit Salzsäure in der Kälte klar, beim Kochen aber entwickelt sich Chlor, es entsteht tellurige Säure, und die Lösung wird daher jetzt, wenn der Säureüberschuss nicht zu gross ist, durch Wasser gefällt.

Schmelzt man Tellur, Schwefeltellur oder eine Sauerstoffverbindung des Tellurs mit *Cyankalium* im Wasserstoffstrom, so bildet sich Tellurecyankalium. Die Schmelze löst sich in Wasser, ein Luftstrom aber fällt daraus alles Tellur (Unterschied und Mittel der Trennung von Selen). — Beim Schmelzen der tellurigen oder Tellursäure mit *kohlen saurem Kali* und *Kohle* entsteht Tellurkalium, welches mit Säuren stinkendes Tellurwasserstoffgas entwickelt. Setzt man mit *Soda* gemengte Tellurverbindungen der inneren *Löthrohrflamme* aus, so tritt Reduction, Verflüchtigung und Wiederoxydation ein. Es beschlägt sich daher die Kohle mit weisser telluriger Säure.

e. Oxyde des Selens. Das Selen kommt in Form von Selenmetallen sparsam in der Natur vor. Man findet es zuweilen im Flugstaub von Röstöfen, auch im Nordhäuser Vitriöl. Dem Tellur einerseits, dem Schwefel andererseits nahe und somit auf der Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen stehendes Element. Geschmolzen grauschwarz, bei höherer Temperatur flüchtig, sublimirbar, an der Luft erhitzt unter Verbreitung eines charakteristischen Geruches nach faulen Rettigen zu seleniger Säure (SeO_2) verbrennend. Concentrirte Schwefelsäure löst das Selen ohne es zu oxydiren, beim Verdünnen fällt es in rothen Flocken nieder. Salpetersäure und Königswasser lösen Selen zu seleniger Säure. Diese geht bei etwa 200°C. in ein tief gelbes Gas über, stellt sublimirt weisse vierseitige Nadeln, als Hydrat dem Salpeter ähnliche Krystalle dar. Beide lösen sich leicht in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit. — Von den neutralen Salzen sind nur die der

Alkalien in Wasser löslich, die Lösungen reagiren alkalisch; alle selenigsauren Salze lösen sich in Salpetersäure leicht, nur das Blei- und Silbersalz schwierig. — In der Lösung der selenigen Säure oder ihrer Salze erzeugt *Schwefelwasserstoff* (bei Gegenwart freier Salzsäure) einen in der Kälte gelben, beim Erwärmen rothgelben, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag von Schwefelselen (?), — *Chlorbaryum* (wenn vorhandene freie Säure abgestumpft wird) einen weissen, in Salz- oder Salpetersäure löslichen Niederschlag von selenigsaurem Baryt, — *Zinnchlorür* oder *schweflige Säure* bei Zusatz von Salzsäure einen rothen, in der Wärme grauen Niederschlag von Selen. — Selensäure entsteht beim Erhitzen von Selen oder von Selenverbindungen mit kohlensauren und salpetersauren Alkalien. Die Schmelze löst sich in Wasser, die Lösung bleibt mit Salzsäure angesäuert klar, eingekocht entwickelt sie Chlor, während die Selensäure in selenige Säure übergeht. — Schmelzt man Selen oder Selenverbindungen mit *Cyankalium* im Wasserstoffstrom, so bildet sich Selencyankalium, aus dem sich das Selen nicht (wie das Tellur) durch Luftwirkung, wohl aber nach Zusatz von Salzsäure bei längerem Kochen abscheidet. Auf Kohle in der *Reductionsflamme* erhitzt, entwickeln die Selenverbindungen den oben bereits erwähnten, höchst charakteristischen Geruch nach faulen Rettigen und lassen sich hieran leicht erkennen.

B. Verhalten der Säuren und ihrer Radicale.

§. 136.

Die Reagentien, welche zur Ausmittlung der Säuren dienen, zerfallen wie die, welche wir zur Auffindung der Basen benutzen, in allgemeine oder auf die Gruppe hindeutende, und in specielle, das heisst solche, welche die einzelnen Säuren erkennen lassen. Die Bestimmung und Abgrenzung der Gruppen lässt sich bei den Säuren kaum mit der Schärfe vornehmen, mit welcher dies bei den Basen möglich war.

Die zwei Hauptabtheilungen, in welche die Säuren zerfallen, sind die der anorganischen und die der organischen Säuren. Die Charakterisirung dieser Abtheilungen nehmen wir hier in der Art vor, welche für analytische Zwecke die geeignetste ist, und ohne Rücksichtnahme auf theoretische Betrachtungsweisen. Wir gründen nämlich die Unterscheidung auf das Verhalten in höherer Temperatur und rechnen alle diejenigen Säuren zu den organischen, deren Salze (insbesondere die mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis) beim Glühen unter Kohleabscheidung zersetzt werden. Es hat dieses Merkmal den Vorzug, dass es leicht in die Augen fällt und durch einen höchst einfachen vorläufigen Versuch sogleich über die Hauptabtheilung, in welche die Säure zu rechnen ist, Gewissheit gibt. — Die Salze der organischen Säuren mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis gehen bei gelindem Glühen in kohlen-saure Verbindungen über.

Wie es bei den Basen geschehen ist, so soll auch hier eine Totalübersicht aller in das Buch aufgenommenen Säuren der Betrachtung der einzelnen vorangehen.

I. Anorganische Säuren.

Erste Gruppe:

- Abtheilung a. Chromsäure, (schweflige und unterschweflige Säure, Jodsäure).
Abtheilung b. Schwefelsäure, (Kieselfluorwasserstoffsäure).
Abtheilung c. Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, (phosphorige Säure).
Abtheilung d. Kohlensäure, Kieselsäure.

Zweite Gruppe:

Chlor und Chlorwasserstoffsäure, Brom und Bromwasserstoffsäure, Jod und Jodwasserstoffsäure, Cyan und Cyanwasserstoffsäure nebst Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure, Schwefel und Schwefelwasserstoffsäure, (salpetrige, unterchlorige, chlorige, unterphosphorige Säure).

Dritte Gruppe:

Salpetersäure, Chlorsäure, (Ueberchlorsäure).

II. Organische Säuren.

Erste Gruppe:

Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure (Traubensäure).

Zweite Gruppe:

Bernsteinsäure, Benzoësäure.

Dritte Gruppe:

Essigsäure, Ameisensäure, (Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure).

Den gesperrt gedruckten Säuren begegnet man bei Untersuchung von Mineralien, von Gewässern, Pflanzenaschen, Industrieproducten, Arzneimitteln etc. häufiger, den eingeklammerten, nicht gesperrt gedruckten dagegen seltener.

I. Anorganische Säuren.

§. 137.

Erste Gruppe.

Säuren, welche durch Chlorbaryum aus neutralen Lösungen gefällt werden.

Wir bringen diese Gruppe der Uebersichtlichkeit wegen in vier Abtheilungen und unterscheiden:

- a. Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Auflösung zerlegt werden, auf die man deswegen schon bei der Prüfung auf Basen hingewiesen wird, nämlich Chromsäure, (schweflige und unterschweflige Säure, letztere, weil sie schon bei Zusatz von Salzsäure zur Lösung eines ihrer Salze zersetzt und erkannt wird, sowie Jodsäure*).
- b. Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Auflösung nicht zersetzt werden, und deren Barytverbindungen in Salzsäure unlöslich sind: Schwefelsäure, (Kieselfluorwasserstoffsäure).
- c. Säuren, welche von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht zerlegt werden und deren Barytverbindungen in Salzsäure scheinbar ohne Zersetzung löslich sind, insofern die Säuren aus der salzsauren Lösung durch Erhitzen oder Eindampfen nicht vollständig abgeschieden werden können: Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, (phosphorige Säure). (Die Oxalsäure wird, wenngleich sie auch bei den organischen Säuren eingereiht werden soll, hier angeführt, weil das Verhalten ihrer Salze, beim Glühen ohne eigentliche Verkohlung zerlegt zu werden, sie leicht als organische Säure übersehen lässt.)
- d. Säuren, welche von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht zerlegt werden, und deren Barytsalze in Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung der Säure löslich sind: Kohlensäure, Kieselsäure.

Erste Abtheilung

der ersten Gruppe der anorganischen Säuren.

§. 138.

Chromsäure (CrO_3).

1. Die Chromsäure stellt eine scharlachrothe, krystallinische Masse, oder deutliche, nadelförmige Krystalle dar. Beim Glühen zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff. An der Luft zerfliesst sie schnell, in Wasser löst sie sich mit dunkelrothgelber, selbst bei sehr bedeutender Verdünnung sichtbarer Farbe.

2. Die chromsauren Salze sind alle roth oder gelb, grösstentheils in Wasser unlöslich. Sie werden zum Theil beim Glühen zersetzt. Die

*) In der ersten Abtheilung der ersten Gruppe der Säuren würden auch alle Sauerstoffverbindungen von ausgesprochen saurem Charakter aufzuführen sein, welche in der sechsten Gruppe der Metalloxyde bereits abgehandelt worden sind (Arsensäure, Antimonsäure, Säuren des Selen etc.). Da aber ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff eher eine Verwechselung derselben mit anderen Metalloxyden als mit anderen Säuren veranlasst, so schien es zweckmässiger, diese gewissermaassen auf der Grenze zwischen Basen und Säuren stehenden Verbindungen bei den Metalloxyden zu besprechen.

mit alkalischen Basen sind feuerbeständig, in Wasser löslich; die Lösungen der neutralen chromsauren Alkalien sind gelb, die der sauren rothgelb. Die Färbungen sind bis zu grosser Verdünnung sichtbar. Die gelbe Farbe der Lösung eines neutralen Salzes geht bei Zusatz einer Säure in Folge der Bildung sauren Salzes in eine rothgelbe über.

3. *Schwefelwasserstoff* auf die angesäuerte Lösung eines chromsauren Salzes wirkend, veranlasst zunächst eine bräunliche, dann eine durch das entstandene Chromoxydsalz bedingte grüne Färbung der Lösung, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel, wodurch die Flüssigkeit ein milchiges Ansehen erhält ($\text{K}_2\text{O}, 2\text{CrO}_3 + 4\text{SO}_3 + 3\text{HS} = \text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$). Erwärmen begünstigt die Einwirkung, ein Theil des Schwefels geht alsdann in Schwefelsäure über.

4. *Schwefelammonium* einer Lösung von saurem chromsaurem Alkali im Ueberschuss zugesetzt, bewirkt sofort einen bräunlich-grau-grünen Niederschlag von hydratischem chromsaurem Chromoxyd, beim Kochen scheidet sich alles Chrom als grünes Chromoxydhydrat aus. In einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali entsteht anfangs nur eine dunkelbräunliche Färbung, bald aber scheidet sich der bräunlich-grau-grüne, beim Kochen grün werdende Niederschlag aus.

5. Die Chromsäure kann auch durch Anwendung vieler anderer Mittel zu Oxyd reducirt werden, namentlich durch *schweflige Säure*, durch Erhitzen mit concentrirter *Chlorwasserstoffsäure*, oder auch mit verdünnter bei Zusatz von Alkohol (wobei Chloräthyl und Aldehyd entweichen), durch metallisches *Zink*, durch Erhitzen mit *Weinsteinsäure*, *Kleesäure* u. s. w. Alle diese Reactionen sind durch den Uebergang der rothen oder gelben Farbe der Lösung in die grüne, beziehungsweise violette des Oxydsalzes sehr deutlich charakterisirt.

6. *Chlorbaryum* erzeugt in der wässrigen Lösung chromsaurer Salze einen gelblichweissen, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure löslichen Niederschlag von chromsaurem Baryt (BaO, CrO_3).

7. *Salpetersaures Silberoxyd* bringt in der wässrigen Lösung chromsaurer Salze einen dunkelpurpurrothen, in Salpetersäure und in Ammon löslichen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd (AgO, CrO_3), oder in schwach sauren Lösungen von zweifach-chromsaurem Silberoxyd ($\text{Ag}_2\text{O}, 2\text{CrO}_3$) hervor.

8. *Essigsaures Bleioxyd* fällt aus der wässrigen oder essigsauren Lösung eines chromsauren Salzes chromsaures Bleioxyd (PbO, CrO_3), als gelben, in Kali löslichen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Alkalien geht das gelbe neutrale Salz in basisches rothes ($2\text{PbO}, \text{CrO}_3$) über.

9. Ueberschichtet man eine ganz verdünnte saure Lösung von *Wasserstoffhyperoxyd* *) (etwa 6 bis 8 CC.) mit etwas Aether (etwa einer $\frac{1}{2}$ Cen-

*) Die Wasserstoffhyperoxydlösung erhält man leicht, indem man ein Stückchen Baryumhyperoxyd von der Grösse einer Erbse mit etwas Wasser zerreibt und

timeter hohen Schicht) und fügt eine Chromsäure enthaltende Flüssigkeit hinzu, so färbt sich zunächst die Wasserstoffhyperoxydlösung schön blau. Kehrt man das mit dem Daumen verschlossene Röhrchen einigemal um, ohne stark zu schütteln, so verliert die Lösung die blaue Farbe, der Aether dagegen wird blau. Letztere Erscheinung ist besonders charakteristisch. 1 Thl. chromsaures Kali in 40000 Thln. Wasser liefert noch eine erkennbare Reaction (Storer), anwesende Vanadinsäure beeinträchtigt die Empfindlichkeit wesentlich (Werther), vergl. S. 145. Die Blaufärbung ist aller Wahrscheinlichkeit nach nicht durch Ueberchromsäure (deren Existenz überhaupt zweifelhaft ist), sondern durch eine Verbindung von Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd bedingt. Nach einiger Zeit tritt Reduction der Chromsäure zu Oxyd und somit Entfärbung des Aethers ein.

10. Werden unlösliche chromsaure Salze mit *kohlensaurem* und *salpetersaurem Natron* geschmolzen und die Masse mit Wasser behandelt, so erhält man eine von dem darin gelösten chromsauren Alkali gelb gefärbte Lösung, welche bei Zusatz einer Säure rothgelb wird. Die Oxyde bleiben rein oder als kohlensaure Salze zurück, sofern sie nicht in dem aus dem salpetersauren Natron entstehenden Aetznatron löslich sind.

11. Beim Behandeln mit *Phosphorsalz* oder *Borax* in der Löthrohrflamme verhalten sich die Verbindungen der Chromsäure wie die des Chromoxyds.

12. Sehr geringe Mengen Chromsäure lassen sich in wässerigen Lösungen auch nach einer der folgenden Methoden entdecken. Man fügt zu der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit ein wenig Guajakinctur (1 Thl. des Harzes auf 100 Thle. Weingeist von 60 Procent); bei Anwesenheit von Chromsäure entsteht intensive Bläuung, welche jedoch, wenn die Chromsäuremenge sehr gering ist, nach einigen Secunden wieder verschwindet (H. Schiff). — Oder man fügt zu der möglichst neutralen Lösung eines chromsauren Alkalis etwas einer verdünnten wässerigen Blauholz-Abkochung, wodurch eine höchst intensive Schwarzfärbung eintritt; bei überaus geringen Mengen färbt sich die Flüssigkeit nur violettroth (R. Wildenstein).

Da die Chromsäure durch Schwefelwasserstoff zu Chromoxyd reducirt wird, so findet man sie im Gange der Analyse stets schon bei der Prüfung auf Basen. Die intensive Farbe der Chromsäure enthaltenden Lösungen, die vortreffliche Reaction mit Wasserstoffhyperoxyd, wie die charakteristischen Niederschläge, welche Blei- und Silbersalzlösungen bewirken, lassen

die Masse unter Umrühren in eine Mischung von etwa 30 CC. Salzsäure und 120 CC. Wasser einträgt. Die Lösung hält sich lange Zeit, ohne Zersetzung zu erleiden. In Ermangelung von Baryumhyperoxyd verwendet man das unreine Natriumhyperoxyd, wie man es erhält, wenn man ein Stückchen Natrium in einem Porzellanschälchen erhitzt, bis es sich entzündet, und es dann ruhig verbrennen lässt.

sie ausserdem leicht erkennen. Zur Entdeckung der geringen Chromspuren, wie sich solche in manchen Mineralien, z. B. dem Serpentin, finden, dienen — nach dem Schmelzen derselben mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali — die in 12. genannten Reactionen.

Seltener vorkommende Säuren der ersten Abtheilung.

§. 139.

a. **Schweflige Säure** (SO_2). Die schweflige Säure ist ein farbloses, erstickend (nach brennendem Schwefel) riechendes, nicht brennbares Gas. Es löst sich in Wasser in reichlicher Menge. Die Lösung hat den Geruch des Gases, röthet Lackmus, bleicht Fernambukpapier. An der Luft nimmt sie Sauerstoff auf und geht in Schwefelsäure über. Die Salze sind farblos. Von den neutralen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich, von den schwer- oder unlöslichen lösen sich manche in schwefligsaurem Wasser, daraus beim Kochen niederfallend. — Alle Salze entwickeln, mit *Schwefelsäure* übergossen, schweflige Säure, *Chlorwasser* löst die meisten zu schwefelsauren Salzen. *Chlorbaryum* fällt die neutralen Salze, nicht die freie Säure. Der Niederschlag löst sich in *Salzsäure*. *Schwefelwasserstoff* zersetzt die freie Säure, es bildet sich Wasser, Pentathionsäure und freier Schwefel, welcher sich ausscheidet. — Bringt man in eine schweflige Säure enthaltende Lösung nach Zusatz eines gleichen Volums *Salzsäure* ein Stückchen blanken Kupferdraht und erhitzt zum Kochen, so erscheint letzterer bei grösseren Mengen schwefliger Säure schwarz, wie berusst, bei geringen nur matt und glanzlos (H. Reinsch). Entwickelt man Wasserstoffgas aus schwefelfreiem *Zink* und *Salzsäure* und bringt eine Spur schweflige Säure oder schwefligsaures Salz in die Entbindungsflasche, so entwickelt sich sofort mit dem Wasserstoffgas Schwefelwasserstoff, daher färbt und fällt das Gas eine mit Natronlauge bis zur Wiederlösung des Niederschlages versetzte Bleizuckerlösung schwarz. — Die schweflige Säure ist ein kräftiges Reductionsmittel, sie reducirt Chromsäure, Uebermangansäure, Quecksilberchlorid (zu Chlorür), entfärbt Jodamylum, fällt eine Mischung von Ferridecyanalkium und Eisenchlorid blau u. s. w. — Mit einer salzsauren Lösung von *Zinnchlorür* entsteht nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid. — Versetzt man eine wässerige Lösung von schwefligsaurem Alkali mit Essigsäure bis eben sauer und giesst sie zu einer mit sehr wenig *Nitroprussidnatrium* vermischten, relativ reichlichen Menge von *Zinkvitriollösung*, so tritt, wenn die Menge des schwefligsauren Salzes nicht allzu gering war, schon eine rothe Färbung ein, war dagegen die Menge sehr gering, so entsteht noch keine Färbung, solche tritt aber sogleich ein, wenn etwas Ferrocyanalkiumlösung zugefügt wird. Bei nicht gar zu geringen Mengen entsteht durch den Zusatz des Ferrocyanalkiums ein purpurrother Niederschlag (Bödeker). (Unterschweflige Alkalien zeigen diese Reaction nicht.)

b. **Unterschweflige Säure** (S_2O_2). Dieselbe existirt im freien Zustande nicht. Die Salze sind grösstentheils in Wasser löslich. Die Lösungen der meisten lassen sich ohne Zerlegung kochen, unterschwefligsaurer Kalk zerfällt dabei in schwefligsauren und Schwefel. Setzt man *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* zur Lösung eines unterschwefligsauren Salzes, so bleibt anfangs die Flüssigkeit klar und geruchlos, bald aber — um so schneller, je concentrirter — wird sie durch sich ausscheidenden Schwefel mehr und mehr trübe, während gleichzeitig der Geruch der schwefligen Säure hervortritt. Erwärmen begünstigt diese Zersetzung. — *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt einen weissen, im Ueberschuss des unterschwefligsauren Salzes löslichen Niederschlag von unterschwefligsaurem Silberoxyd, nach kurzer Zeit aber — fast sogleich beim Erhitzen — wird derselbe schwarz, indem der Niederschlag in Schwefelsilber und Schwefelsäure zerfällt. — Unterschweflig-

saures Natron löst Chlorsilber. Die Lösung bleibt beim Zusatz einer Säure anfangs klar, später — sogleich beim Kochen — scheidet sich Schwefelsilber aus. — *Chlorbaryum* erzeugt einen weissen, in viel Wasser, namentlich heissem, löslichen, durch Salzsäure zersetzbaren Niederschlag. — *Eisenchlorid* färbt die Lösungen unterschweifligsauren Alkalien roth-violett (Unterschied von schwefligsauren Alkalien), beim Stehen, rascher beim Erwärmen, tritt — unter Reduction des Eisenchlorids zu Chlorür — Entfärbung ein. — Angesäuerte *Chromsäurelösung* wird durch unterschweifligsaure Salze sofort reducirt, *Jodamylumlösung* sogleich entfärbt.

Gilt es, schwefligsaure und unterschweifligsaure Alkalien neben Schwefelalkalimetall zu finden, wie dies oft der Fall, so fügt man der Lösung zunächst Zinkvitriollösung zu, bis das Schwefelmetall zersetzt ist, filtrirt das Schwefelzink ab und prüft einen Theil des Filtrates durch Zusatz von Salzsäure auf unterschweiflige Säure, einen anderen mit Nitroprussidnatrium etc. auf schweflige Säure.

c. **Jodsäure** (JO_3). Weisse, sechsseitige Tafeln, zerfällt bei mässiger Hitze in Joddampf und Sauerstoff, in Wasser leicht löslich. Die Salze werden beim Glühen zersetzt und zerfallen entweder in Sauerstoff und Jodmetall, oder in Jod, Sauerstoff und Metalloxyd, nur die mit alkalischer Basis lösen sich leicht in Wasser. *Chlorbaryum* fällt aus der Lösung der jodsauren Alkalien weissen, in Salpetersäure löslichen jodsauren Baryt, *salpetersaures Silberoxyd* weisses, körnig-krystallinisches jodsaures Silberoxyd, welches sich in Ammon leicht, in Salpetersäure wenig löst, *Schwefelwasserstoff* fällt aus der Lösung der Jodsäure — unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel — Jod, welches sich dann in Jodwasserstoffsäure löst; bei Ueberschuss von Schwefelwasserstoff entfärbt sich die Flüssigkeit unter weiterer Schwefelabscheidung, indem das Jod in Jodwasserstoff übergeht. — Auch die an Basen gebundene Jodsäure wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — *Schweflige Säure* fällt Jod, welches bei Ueberschuss der schwefligen Säure in Jodwasserstoff übergeht.

Zweite Abtheilung

der ersten Gruppe der anorganischen Säuren.

§. 140.

Schwefelsäure (SO_3).

1. Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine weisse, federartig krystallinische, an der Luft stark rauchende Masse; die concentrirte Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat, welches etwas mehr Wasser enthält, als der Formel HO, SO_3 entspricht), eine wasserhelle, ölarartige Flüssigkeit. Beide verkohlen organische Substanzen. Mit Wasser vereinigen sie sich unter bedeutender Temperaturerhöhung — die wasserfreie Säure mit Zischen — in allen Verhältnissen.

2. Die neutralen schwefelsauren Salze sind mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, Strontians, Kalks und Bleioxyds, in Wasser leicht löslich. Die in Wasser unlöslichen basisch schwefelsauren Salze der Oxyde schwerer Metalle lösen sich alle in Salzsäure oder Salpetersäure. Die schwefelsauren Salze sind meist farblos oder weiss. Die schwefelsauren Alkalien werden beim Glühen nicht zerlegt, die übrigen schwefelsau-

ren Salze verhalten sich in der Glühhitze verschieden; manche werden gar nicht, andere schwierig, einige leicht zerlegt.

3. *Chlorbaryum* erzeugt in den Lösungen der Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze bis zu ausserordentlicher Verdünnung einen feinpulvrigen, schweren, weissen, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt (BaO, SO_3). Aus sehr verdünnten Flüssigkeiten schlägt er sich erst bei längerem Stehen nieder. Concentrirte Säuren und concentrirte Lösungen vieler Salze beeinträchtigen die Empfindlichkeit der Reaction.

4. *Essigsäures Bleioxyd* fällt schwefelsaures Bleioxyd (PbO, SO_3) als schweren, weissen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen, in heisser concentrirter Salzsäure vollständig löslichen Niederschlag.

5. Die in Wasser und Säuren unlöslichen Verbindungen der Schwefelsäure mit alkalischen Erden werden beim Schmelzen mit *kohlensauren Alkalien* in kohlensaure Salze, schwefelsaures Bleioxyd hingegen wird in reines Oxyd verwandelt, während gleichzeitig schwefelsaures Alkali entsteht. — Auch beim Digeriren, beziehungsweise Kochen mit concentrirten Lösungen kohlensaurer Alkalien zerlegen sich die schwefelsauren alkalischen Erden und das schwefelsaure Bleioxyd in unlösliche kohlensaure Salze und lösliches schwefelsaures Alkali (vergl. §. 95, 96, 97).

6. Schmelzt man schwefelsaure Salze mit Soda auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme, so wird die Schwefelsäure reducirt und Schwefelnatrium gebildet, welches an dem Geruche nach Schwefelwasserstoff erkannt werden kann, wenn man die Probe sammt dem Theil der Kohle, in welchen die geschmolzene Masse eingedrungen ist, befeuchtet und etwas Säure zusetzt. Nimmt man dieses Befeuchten auf einem blanken Silberbleche (einer gescheuerten Münze) vor, so entsteht sogleich ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber.

Bemerkungen. Die Schwefelsäure ist durch die charakteristische und äusserst empfindliche Reaction mit Barytsalzen fast von allen Säuren am leichtesten zu erkennen. Man hat sich nur zu hüten, dass man nicht Niederschläge von Chlorbaryum, besonders aber von salpetersaurem Baryt, welche entstehen, wenn wässrige Lösungen dieser Salze mit Flüssigkeiten, die viel freie Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, vermischt werden, für schwefelsauren Baryt hält. Diese Niederschläge verschwinden sogleich beim Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit Wasser und sind daher von schwefelsaurem Baryt überaus leicht zu unterscheiden. — Man gewöhne sich überhaupt daran, bei Prüfung auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum die Flüssigkeit genügend zu verdünnen; auch füge man etwas Salzsäure, welche dem nachtheiligen Einfluss mancher Salze, z. B. der citronensauren Alkalien, entgegenwirkt, zu und lasse, wenn sehr kleine Schwefelsäuremengen entdeckt werden sollen, die Flüssigkeit mehrere Stunden in gelinder Wärme stehen. Man findet alsdann die Spur des

entstandenen schwefelsauren Baryts auf dem Boden des Glases abgesetzt. Ist man über die Natur des durch Chlorbaryum bei Gegenwart freier Salzsäure entstandenen Niederschlages irgend in Zweifel, so gibt die Prüfung desselben nach 6. sogleich Gewissheit. — Freie Schwefelsäure entdeckt man neben gebundener, indem man die zu prüfende Flüssigkeit mit ganz wenig Rohrzucker versetzt und in einem Porzellanschälchen bei 100°C. eintrocknet. War freie Schwefelsäure zugegen, so bleibt ein schwarzer oder bei höchst geringen Mengen schwarzgrüner Rückstand. Andere freie Säuren zersetzen den Rohrzucker nicht in dieser Weise.

§. 141.

Kieselfluorwasserstoffsäure (HFl , SiFl_2). Stark saure Flüssigkeit, beim Abdampfen in Platin sich ganz — als Fluorkiesel und Fluorwasserstoff — verflüchtigend, beim Abdampfen in Glas dies ätzend, mit Basen Wasser und Kieselfluorometalle bildend, welche grossentheils in Wasser löslich sind, Lackmus röthen und beim Glühen in Fluorometalle und Fluorkiesel zerfallen. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird durch *Chlorbaryum* krystallinisch (§. 95, 6), durch Chlorstrontium und essigsäures Bleioxyd nicht gefällt. *Kalisalze* fallen durchscheinend gelatinöses Kieselfluorkalium, *Ammon* im Ueberschuss fällt Kieselsäurehydrat unter Bildung von Fluorammonium. Erwärmt man Kieselfluorometalle mit concentrirter Schwefelsäure, so entweicht Fluorwasserstoff- und Kieselfluorgas, an der Luft starke *Nebel* bildend; nimmt man den Versuch in einem mit Glas bedeckten Platingefäss vor, so wird das Glas geätzt (§. 146, 5), der Rückstand enthält die entsprechenden schwefelsauren Salze.

Dritte Abtheilung

der ersten Gruppe der anorganischen Säuren.

§. 142.

a. **Phosphorsäure** (PO_5).

1. Der Phosphor ist ein farbloser, fettglänzender, durchscheinender, fester Körper, von 1,84 specif. Gewicht. Er wirkt innerlich genommen sehr giftig, schmilzt bei 44,3°C. und siedet bei 290°C. Durch Einwirkung des Lichtes wird der unter Wasser aufbewahrte Phosphor erst gelb, dann roth, endlich überzieht er sich mit einer weissen Rinde. — Kommt Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur mit der Luft in Berührung, so verbreitet er einen ganz charakteristischen, höchst unangenehmen Geruch, unter Bildung starker *Nebel* von salpetrigsaurem Ammon, unter Oxydation zu phosphoriger Säure, in welche er allmählich ganz übergeht, sowie unter Bildung von Ozon. Im Dunkeln findet dabei starkes Leuchten Statt. — Der Phosphor entzündet sich sehr leicht und verbrennt mit leuchtender Flamme zu Phosphorsäure, welche sich grösstentheils als weisser Rauch in die Luft verbreitet. — Durch längeren Einfluss des Lichtes oder beim Erwärmen auf 250°C. geht der Phosphor in rothen, sogenann-

ten amorphen Phosphor über. In diesem Zustande verändert er sich nicht an der Luft, leuchtet nicht, ist weit schwerer entzündlich und hat 2,1 specif. Gewicht. — Salpetersäure und Königswasser lösen den Phosphor beim Erwärmen ziemlich leicht auf. Die Lösungen enthalten anfangs neben Phosphorsäure auch phosphorige Säure. Salzsäure löst den Phosphor nicht. Kocht man ihn mit Kali- oder Natronlauge oder mit Kalkmilch, so entstehen unterphosphorigsaure und phosphorsaure Salze, während selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entweicht. Bringt man eine unoxydirten Phosphor enthaltende Substanz auf den Boden eines Kolbens, hängt in dessen Bauch einen mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befeuchteten Papierstreifen mittelst eines lose eingesetzten Korkes und erwärmt auf 30 bis 40°, so färbt sich der Papierstreifen in Folge der reducirenden Wirkung der Phosphordämpfe schwarz, auch wenn die Phosphormenge höchst gering ist. Kocht man nach beendiger Reaction den geschwärzten Theil des Papiers mit Wasser aus, fällt den unzersetzten Theil des Silbersalzes mit Salzsäure, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Wasserbade möglichst weit, so lässt sich im Rückstande mittelst der sogleich zu besprechenden Reactionen Phosphorsäure nachweisen (J. Scherer). Man beachte, dass eine Schwärzung des Silbersalzes auch durch Schwefelwasserstoff, Ameisensäure, flüchtige Fäulnisproducte etc. stattfinden kann, sowie dass die Nachweisung der Phosphorsäure im Papierstreifen nur Werth hat, wenn dieser und das Filtrirpapier ganz frei von Phosphorsäure waren. — Das Verhalten des Phosphors beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie beim Einbringen in einen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure beschickten Wasserstoffentbindungsapparat siehe im zweiten Abschnitt der zweiten Abtheilung V. III.

2. Die Phosphorsäure stellt im wasserfreien Zustande eine weisse, dem Schnee ähnliche, an der Luft rasch zerfliessende, mit Wasser zischende und sich darin anfangs theilweise, allmählich ganz lösende Masse dar. Sie bildet mit Wasser und Basen drei Reihen von Verbindungen und zwar folgende: Mit 3 Aequivalenten Wasser oder Basis gewöhnliches Phosphorsäurehydrat oder gewöhnliche phosphorsaure Salze, mit 2. Aeq. Wasser oder Basis Pyrophosphorsäurehydrat oder pyrophosphorsaure Salze, mit 1 Aeq. Wasser oder Basis Metaphosphorsäurehydrat oder metaphosphorsaure Salze. Da in der Natur und bei Analysen nur dreibasisch phosphorsaure Verbindungen vorzukommen pflegen, so besprechen wir diese allein ausführlich und behandeln die zwei- und einbasische Phosphorsäure in einem Anhang in kürzerer Fassung.

3. Das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure ($3\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5$) stellt wasserhelle, an der Luft rasch zu einer syrupdicken, nicht ätzenden Lösung zerfliessende Krystalle dar. Beim Erhitzen geht es, je nachdem 1 oder 2 Aeq. Wasser ausgetrieben werden, in Pyro- oder Metaphosphorsäurehydrat über. Beim Erhitzen in einer offenen Platinschale verflüchtigt sich das Phosphorsäurehydrat, wenn es rein ist, zwar schwierig, aber vollständig in weissen Dämpfen.

4. Die dreibasisch phosphorsauren Salze mit fixer Basis werden beim Erhitzen nicht zersetzt, sie werden aber, im Falle sie 1 Aeq. basisches Wasser oder Ammon enthalten, in pyro-, im Falle sie 2 Aeq. enthalten, in metaphosphorsaure Salze verwandelt. — Von den dreibasisch phosphorsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Base im neutralen Zustande in Wasser löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch. Schmelzt man pyro- oder metaphosphorsaure Salze mit kohlensaurem Natron, so enthält die Masse die Phosphorsäure stets im dreibasischen Zustande.

5. *Chlorbaryum* bewirkt in den wässerigen Lösungen der neutralen oder basischen phosphorsauren Alkalien, nicht aber in der Lösung des Hydrates, einen weissen, in Salzsäure und Salpetersäure löslichen, in Chlorammonium schwer löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt (2 BaO, HO, PO_5 oder 3 BaO, PO_5)*).

6. *Gypssolution* bringt in neutralen oder alkalischen Lösungen, nicht aber in der Lösung des Hydrates, einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk (2 CaO, HO, PO_5 oder 3 CaO, PO_5) hervor, der von Säuren, selbst von Essigsäure, leicht gelöst wird. Auch Salmiak löst ihn auf.

7. *Schwefelsaure Magnesia* bewirkt in concentrirten Lösungen neutraler phosphorsaurer Alkalien, oft erst nach längerer Zeit, einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Magnesia ($2 \text{ MgO, HO, PO}_5 + 14 \text{ aq.}$); kocht man, so entsteht sofort ein Niederschlag von basischem Salz ($3 \text{ MgO, PO}_5 + 5 \text{ aq.}$). Letzterer bildet sich auch bei Zusatz von schwefelsaurer Magnesia zu der Lösung eines basisch phosphorsauren Alkalis. — Setzt man aber zu der Lösung der freien oder an ein Alkali gebundenen Phosphorsäure *schwefelsaure Magnesia*, welcher man so viel Salmiak zugesetzt hat, dass die Lösung durch Ammon klar bleibt, dann Ammon im Ueberschuss, so bildet sich auch bei sehr bedeutender Verdünnung ein weisser, krystallinischer, leicht zu Boden sinkender Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Magnesia ($2 \text{ MgO, NH}_4\text{O, PO}_5 + 12 \text{ aq.}$), der in Ammon nicht, in Chlorammonium nur höchst wenig löslich ist, von Säuren aber, selbst von Essigsäure, leicht aufgenommen wird. Der Niederschlag wird öfters erst nach einiger Zeit sichtbar, Umrühren begünstigt seine Abscheidung (siehe oben §. 98, 8). Die Reaction ist nur dann entscheidend, wenn Arsensäure nicht zugegen ist (§. 133, 9).

8. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen der neutralen und basischen phosphorsauren Alkalien phosphorsaures Silberoxyd (3 AgO, PO_5) als hellgelben, in Salpetersäure und in Ammon leicht löslichen Niederschlag. War in der Lösung ein basisch phosphorsaures Salz enthalten, so reagirt die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspen-

*) Ein Niederschlag von ersterer Zusammensetzung entsteht, wenn die Lösung ein phosphorsaures Alkali mit 2 Aeq., ein Niederschlag von letzterer, wenn sie eins mit 3 Aeq. fixer Basis oder Ammon enthält.

dirt ist, neutral; war ein neutrales Salz aufgelöst, so reagirt sie sauer, weil die Salpetersäure für die 3 Aeq. Silberoxyd, welche sie an die Phosphorsäure abgibt, nur 2 Aeq. Alkali und 1 Aeq. Wasser (welches letztere ihre sauren Eigenschaften nicht aufhebt) erhält.

9. Fügt man zu einer Phosphorsäure enthaltenden Lösung, welche Salz- oder Salpetersäure in möglichst geringem Ueberschuss enthält, essigsaures Natron in ziemlicher Menge, dann einen Tropfen *Eisenchlorid*, so entsteht ein gelblich-weisser, flockig-gelatinöser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 4 \text{ aq.}$). — Ueberschuss von Eisenchlorid ist zu vermeiden, weil dadurch essigsaures Eisenoxyd (roth von Farbe) entsteht, in welchem der Niederschlag nicht unlöslich ist. — Diese Reaction ist wichtig, um in phosphorsauren alkalischen Erden die Phosphorsäure zu entdecken, aber nur dann entscheidend, wenn Arsensäure nicht zugegen ist, denn diese verhält sich ganz ähnlich. Soll die Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd völlig abgeschieden werden, so fügt man so viel Eisenchlorid zu, dass die Lösung röthlich wird, kocht (wodurch alles Eisenoxyd, theils als phosphorsaures, theils als basisch essigsaures ausgefällt wird) und filtrirt heiss ab. Im Filtrat hat man nunmehr die alkalischen Erden als Chlormetalle. Soll mit Hilfe dieser Reaction die Phosphorsäure neben viel Eisenoxyd erkannt werden, so kocht man die salzsaure Lösung mit schwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung (Reduction des Chlorids zu Chlorür), setzt kohlensaures Natron zu, bis die Flüssigkeit fast neutral ist, sodann essigsaures Natron, endlich 1 Tropfen Eisenchlorid. (Der Grund dieses Verfahrens liegt darin, dass essigsaures Eisenoxydul das phosphorsaure Eisenoxyd nicht löst.)

10. Bringt man in ein Proberöhrchen einige Cubikcentimeter der Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure (§. 52) und fügt etwas einer Phosphorsäure in neutraler oder saurer Lösung enthaltenden Flüssigkeit zu, so entsteht, wenn die Menge der Phosphorsäure nur irgend von Belang ist, sofort oder nach ganz kurzer Zeit schon in der Kälte ein feinpulvriger hellgelber Niederschlag, welcher sich bald auf dem Boden und an den Wänden absetzt. Bei ausserordentlich geringen Phosphorsäuremengen, z. B. 0,00002 Grm., muss man der Reaction einige Stunden Zeit gönnen, auch ein wenig, aber nicht über 40°C. , erwärmen. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erscheint, wenn sonstige färbende Substanzen nicht zugegen sind, farblos. Nie setze man mehr von der auf Phosphorsäure zu prüfenden Lösung zu als höchstens ein dem der Molybdänlösung gleiches Volumen, und nie betrachte man eine blosse Gelbfärbung der Flüssigkeit als Reaction auf Phosphorsäure.

Der erwähnte gelbe Niederschlag enthält Molybdänsäure, Ammon, Wasser und ein wenig (3 Procent) Phosphorsäure. Da er nur bei Gegenwart von überschüssiger Molybdänsäure in verdünnten Säuren unlöslich ist, so kann er bei Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure gar nicht entstehen, was wohl zu beachten ist. Salzsäure, wenn sie in grösserer Menge zugegen, beeinträchtigt oder verhindert die Reaction,

ebenso gewisse organische Substanzen, z. B. Weinsteinsäure. — Der Niederschlag lässt sich — nach dem Absitzen — auch in dunkelgefärbten Flüssigkeiten gut erkennen. — Wäscht man ihn mit der zum Fällenden dienenden Molybdänlösung aus, löst ihn in Ammon und fügt eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon zu, so erhält man phosphorsaure Ammonmagnesia.

Operirt man auf die oben angegebene Weise, so kann die Phosphorsäure nicht wohl mit irgend einer anderen Säure verwechselt werden, denn Arsensäure gibt mit der gedachten Molybdänlösung in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber beim Erwärmen und namentlich beim Kochen (die über demselben stehende Flüssigkeit erscheint gelb), Kieselsäure aber gibt in der Kälte gar keine Reaction, beim Erhitzen eine starke Gelbfärbung, aber keinen Niederschlag.

11. Schmelzt man eine fein zerriebene, Phosphorsäure (oder auch ein Phosphormetall) enthaltende Substanz mit 5 Thln. eines aus 3 Thln. kohlen saurem Natron, 1 Thl. Salpeter und 1 Thl. Kieselsäure bestehenden Flusses im Platinlöffel oder Tiegel zusammen, nachdem man die Substanzen zuvor innig gemischt hat, kocht mit Wasser aus, giesst die Lösung ab, setzt kohlen saures Ammon zu, kocht wieder und filtrirt hierdurch gefällte Kieselsäure ab, so hat man nunmehr phosphorsaures Alkali in Lösung und kann in derselben die Phosphorsäure nach 7. 8. 9. oder 10. nachweisen.

12. Eiweiss wird weder durch die Lösung des dreibasischen Phosphorsäurehydrates noch durch die mit Essigsäure versetzte Lösung der dreibasisch phosphorsäuren Salze gefällt.

§. 143.

A n h a n g.

α. Zweibasische Phosphorsäure. Die Lösung des Hydrates $2\text{HO}, \text{PO}_5$ geht beim Kochen in die des Hydrates $3\text{HO}, \text{PO}_5$ über. Die Lösungen der Salze lassen sich erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden, kocht man sie aber mit starken Säuren, so geht die Phosphorsäure in den dreibasischen Zustand über. Schmelzt man die Salze mit überschüssigem kohlen saurem Natron, so erhält man dreibasisch phosphorsaures Salz. — Von den neutralen pyrophosphorsäuren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich; die sauren Salze (z. B. $\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5$) gehen beim Glühen in metaphosphorsäure Salze (NaO, PO_5) über. — *Chlorbaryum* fällt die freie Säure nicht, aus den Salzlösungen weissen, in Salzsäure löslichen pyrophosphorsäuren Baryt ($2\text{BaO}, \text{PO}_5$). — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus der Lösung des Hydrates, namentlich bei Zusatz eines Alkalis, pyrophosphorsäures Silberoxyd ($2\text{AgO}, \text{PO}_5$) als weissen, erdigen, in Salpetersäure und Ammon löslichen Niederschlag. — *Schwefelsaure Magnesia* fällt pyrophosphorsäure Magnesia ($2\text{MgO}, \text{PO}_5$). Der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des phosphorsäuren Salzes wie in dem der schwefelsäuren Magnesia. Ammon fällt ihn nicht aus diesen Lösungen. Beim Kochen derselben scheidet er sich aus. — Fügt man zu einer nicht zu verdünnten Lösung eines pyrophosphorsäuren Alkalis eine concentrirte Lösung von *Chlorluteokobaltiak* (Kobaltihexaminchlorid), so erhält man sofort einen blass röthlichgelben, aus glänzenden Krystallflittern bestehenden Niederschlag. (Unterschied von drei- wie von einbasischer Phosphorsäure, C. D. Braun). *Eiweiss*

wird weder durch die Lösung des Hydrates noch durch die der mit Essigsäure versetzten Salze gefällt. — *Molybdänsäures Ammon*, unter Zusatz von Salpetersäure, fällt nicht.

*Amorph. phosph.
glänzend*

β. Einbasische Phosphorsäure. Man kennt bis jetzt fünf Arten einbasisch phosphorsaurer Salze und hat auch die denselben entsprechenden Hydrate grösserentheils dargestellt. Die einzelnen unterscheidenden Reactionen lasse ich hier unerwähnt und bemerke nur, dass sich die einbasischen Phosphorsäuren von der zwei- und dreibasischen Phosphorsäure dadurch unterscheiden, dass die Lösungen der Hydrate *Einweiss* geradezu, die Lösungen der Salze aber nach Zusatz von Essigsäure fallen. — Diejenigen Hydrate und Salze, welche durch *salpetersaures Silberoxyd* gefällt werden, erzeugen damit einen weissen Niederschlag. — Durch *schwefelsaure Magnesia*, Chlorammonium und Ammon entsteht entweder kein oder ein in Chlorammonium löslicher Niederschlag. — Alle einbasisch phosphorsaurer Salze liefern, mit überschüssigem kohlensaurem Natron geschmolzen, dreibasisch phosphorsaures Natron.

§. 144.

b. Borsäure (BO_3).

1. Die Borsäure stellt, wasserfrei, ein farbloses, in Rothglühhitze schmelzbares, feuerbeständiges Glas, — als Hydrat (HO, BO_3) eine poröse, weisse Masse, — krystallisirt ($\text{HO}, \text{BO}_3 + 2 \text{ aq.}$) schuppenartige Blättchen dar. Sie löst sich in Wasser und Weingeist. Verdampft man die Lösungen, so verflüchtigt sich mit den Wasser- oder Weingeistdämpfen viel Borsäure. Die Lösungen röthen Lackmus, färben Curcupapier schwach — beim Eintrocknen stark — bräunlichroth. Die borsaurer Salze werden beim Glühen nicht zersetzt; in Wasser leicht löslich sind nur die mit alkalischer Basis. Die Lösungen der borsaurer Alkalien sind farblos und zeigen alle, selbst die der sauren Salze, alkalische Reaction.

2. *Chlorbaryum* gibt in nicht zu verdünnten Lösungen borsaurer Alkalien einen weissen, in Säuren und Ammonsalzen löslichen Niederschlag von borsaurem Baryt, dessen Formel bei Fällung neutraler borsaurer Salze $\text{BaO}, \text{BO}_3 + \text{aq.}$, bei Fällung saurer borsaurer Salze $3 \text{ BaO}, 5 \text{ BO}_3 + 6 \text{ aq.}$ ist (H. Rose).

3. *Salpetersaures Silberoxyd*, mit concentrirten Lösungen neutraler borsaurer Alkalien vermischt, liefert einen weissen, von freiem Silberoxyd etwas gelblichen Niederschlag ($\text{AgO}, \text{BO}_3 + \text{HO}$), während es aus concentrirten Lösungen saurer borsaurer Alkalien $3 \text{ AgO}, 4 \text{ BO}_3$ als weissen Niederschlag fällt. — Verdünnte Lösungen borsaurer Alkalien geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen rothbraunen Niederschlag von Silberoxyd (H. Rose). Alle diese Niederschläge lösen sich in Salpetersäure und in Ammon.

4. Setzt man zu sehr concentrirten, warm bereiteten Lösungen borsaurer Alkalien verdünnte *Schwefelsäure* oder *Salzsäure*, so scheidet sich beim Erkalten die Borsäure in glänzenden Krystallblättchen aus.

5. Uebergiesst man freie Borsäure oder borsaurer Salze mit *Alkohol* und setzt im letzteren Falle concentrirte Schwefelsäure zu, um die Borsäure frei zu machen, so erscheint die Flamme des angezündeten Alko-

hols, besonders beim Umrühren, durch die mit dem Alkohol verdampfende, in der Flamme glühende Borsäure sehr deutlich gelbgrün gefärbt. Am empfindlichsten wird die Reaction, wenn man das Schälchen, welches die Mischung enthält, erwärmt, den Alkohol anzündet, kurze Zeit brennen lässt, ausbläst und wieder anzündet. Beim ersten Aufflackern der Flamme erscheinen alsdann ihre Ränder grün, auch wenn die Menge der Borsäure so gering ist, dass sich auf die gewöhnliche Weise keine Färbung der Flamme bemerken lässt. — Es ist concentrirte Schwefelsäure und nicht zu wenig zu nehmen. Da Kupfersalze die Weingeistflamme auch grün färben, so muss etwa vorhandenes Kupfer erst durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Auch durch die Gegenwart von Chlormetallen können Täuschungen eintreten, da das dann entstehende Chloräthyl die Flamme blaugrün säumt.

6. Versetzt man Borsäurelösung oder die Auflösung eines borsäuren Salzes mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis mit Salzsäure, bis sie schwach, aber deutlich, sauer reagirt, taucht ein *Curcumapapierstreifchen* halb ein und trocknet es (auf einem Uhrglase) bei 100°C., so erscheint die eingetauchte Hälfte eigenthümlich roth (H. Rose).

Diese Reaction ist sehr empfindlich. Man hüte sich, die charakteristische rothe Färbung nicht mit der schwärzlich-braunen zu verwechseln, welche Curcumapapier annimmt, welches man mit ziemlich concentrirter Salzsäure befeuchtet und dann trocknet, oder mit der bräunlich-rothen, welche Eisenchlorid, oder eine salzsaure Lösung von molybdänsaurem Ammon oder von Zirkonerde dem Curcumapapier schon so, mehr noch beim Trocknen ertheilen. — Befeuchtet man durch Borsäure roth gefärbtes Curcumapapier mit der Lösung eines reinen oder kohlen-sauren Alkalis, so geht die Farbe in Blauschwarz oder Grünschwarz über; etwas Salzsäure stellt jedoch die bräunlich-rothe Farbe sofort wieder her (A. Vogel, H. Ludwig).

7. Mengt man eine borsäurehaltige Substanz im fein gepulverten Zustande unter Zusatz von einem Tropfen Wasser mit 3 Thln. eines Flusses, der aus $4\frac{1}{2}$ Thln. doppelt-schwefelsaurem Kali und 1 Thl. fein gepulvertem, borsäurefreiem Flussspath besteht, und bringt den Teig am Ohr eines Platindrahtes in den äusseren Mantel der Bunsen'schen Gasflamme oder an die Spitze der inneren Löthrohrflamme, so entweicht Fluorbor, welches die Flamme — aber nur einige Augenblicke — grün färbt. Bei leicht zersetzbaren Verbindungen lässt sich die Reaction schon dadurch hervorrufen, dass man die Probe mit Kieselfluorwasserstoffsäure befeuchtet und in die Flamme bringt.

8. Schmelzt man Borsäure oder borsäure Salze am Ohr eines Platindrahtes mit kohlen-saurem Natron zusammen, erhitzt die Perle in der Flamme des Spectralapparates, so erkennt man — selbst bei sehr geringen Borsäuremengen — ein aus vier kräftigen, gleich breiten und in gleichen Abständen befindlichen hellen Linien gebildetes Spectrum. B_1 ist gelbgrün, glänzend (fällt mit $Ba\gamma$ zusammen), B_2 ist lichtgrün, glän-

zend (Coincidenz mit Baß), B₃ ist schwach blaugrün (fällt fast mit der blauen Baryumlinie zusammen), B₄ ist sehr schwach, blau, SrO nicht ganz reichend (Simmler).

§. 145.

c. Oxalsäure ($C_4O_6 = \bar{O}$).

1. Das Oxalsäurehydrat ($2HO, C_4O_6$) ist ein weisses Pulver, die krystallisirte Oxalsäure ($2HO, C_4O_6 + 4aq.$) bildet farblose rhombische Säulen. Beide Verbindungen lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. In offenen Gefässen rasch erhitzt, wird das Hydrat zum Theil zersetzt, zum Theil verflüchtigt es sich unzerlegt. Die Dämpfe reizen heftig zum Husten. Erhitzt man das Hydrat in einer Proberöhre, so sublimirt es zum Theil unzersetzt.

2. Die oxalsauren Salze werden sämmtlich beim Glühen zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Die mit alkalischer Basis, sowie oxalsaurer Baryt, Strontian und Kalk, verwandeln sich dabei (wenn sie rein sind und langsam erhitzt werden, fast ohne Abscheidung von Kohle) in kohlensaure Salze; oxalsäure Magnesia geht schon bei sehr gelindem Glühen in reine Magnesia über; die Salze mit metallischer Basis lassen, je nach der Reducirbarkeit des Metalloxyds, reines Metall oder Oxyd zurück. Von den Salzen der Oxalsäure sind die alkalischen, auch einige mit metallischer Basis, in Wasser löslich.

3. *Chlorbaryum* bewirkt in den neutralen Lösungen oxalsaurer Alkalien einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Baryt ($2BaO, C_4O_6 + 2aq.$). Derselbe löst sich ganz wenig in Wasser, leichter in Chlorammonium, Essigsäure oder Oxalsäure enthaltendem Wasser, leicht in Salpetersäure und Salzsäure; Ammon fällt ihn aus letzteren Lösungen unverändert.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässerigen Lösungen der Oxalsäure und der oxalsauren Alkalien einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd ($2AgO, C_4O_6$). Derselbe ist in Wasser nur höchst wenig, in verdünnter Salpetersäure schwer, in concentrirter heisser Salpetersäure sowie in Ammon leicht löslich.

5. *Kalkwasser* und alle löslichen *Kalksalze*, also auch *Gypslösung*, erzeugen in den wässerigen Lösungen der Oxalsäure und der oxalsauren Alkalien, auch wenn dieselben in hohem Grade verdünnt sind, weisse, feinpulvrige Niederschläge von oxalsaurem Kalk ($2CaO, C_4O_6 + 2aq.$ und zuweilen $2CaO, C_4O_6 + 6aq.$), die in Wasser so gut wie gar nicht, in Essigsäure und Oxalsäure fast nicht, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich sind. Ammonsalze verhindern ihre Entstehung in keiner Weise. Zusatz von Ammon begünstigt die Fällung der freien Oxalsäure durch Kalksalze bedeutend. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit.

6. Wird Oxalsäurehydrat oder ein oxalsaures Salz in trockenem Zustande mit überschüssiger *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, so ent-

zieht diese der Oxalsäure das zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser oder Metalloxyd, die Oxalsäure zerfällt in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche Gase unter Aufbrausen entweichen ($C_4O_6 = 2CO + 2CO_2$). War der Versuch nicht in zu kleinem Maassstabe angestellt worden, so lässt sich das entweichende Kohlenoxydgas anzünden; es brennt mit blauer Flamme. Färbt sich die Schwefelsäure bei dieser Reaction dunkel, so enthielt die Oxalsäure eine organische Substanz beigemengt.

7. Vermischt man Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit etwas feingepulvertem *Braunstein* (der frei von kohlensauren Verbindungen sein muss), fügt ein wenig Wasser und ein paar Tropfen Schwefelsäure zu, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure: $[2MnO_2 + C_4O_6 + 2SO_3 = 2(MnO, SO_3) + 4CO_2]$.

8. Kocht man oxalsäure alkalische Erden mit einer concentrirten Lösung von *kohlensaurem Natron* und filtrirt, so hat man im Filtrat die Oxalsäure in Verbindung mit Natron, im Niederschlag die Basis als kohlensaures Salz. Bei oxalsauren Salzen, welche Oxyde schwerer Metalle als Basis enthalten, kann man nicht immer sicher sein, bei Anwendung dieses Verfahrens vollständig zum Ziel zu gelangen, da sich manche unter Doppelsalzbildung theilweise in der alkalischen Flüssigkeit lösen, z. B. das oxalsäure Nickeloxydul. Solche Metalle sind daher als Schwefelmetalle abzuscheiden.

§. 146.

d. Fluorwasserstoffsäure (HFl).

1. Die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure ist ein farbloses, an der Luft rauchendes, ätzendes Gas, welches von Wasser leicht absorbirt wird. Die wässrige Fluorwasserstoffsäure unterscheidet sich von allen übrigen Säuren durch ihre Fähigkeit, Kieselsäure, sowie die in Salzsäure unlöslichen kiesel-sauren Salze aufzulösen. Bei der Auflösung entsteht Kiesel-fluorwasserstoff, während gleichzeitig Wasser gebildet wird ($SiO_2 + 3HFl = SiFl_2, HFl + 2HO$). In ähnlicher Art setzt sich die Fluorwasserstoffsäure mit Metalloxyden um, es entstehen Fluormetalle und Wasser.

2. Von den Fluormetallen sind die, welche ein Alkalimetall enthalten, in Wasser löslich, die Lösungen reagiren alkalisch; die den alkalischen Erden entsprechenden lösen sich nicht oder sehr schwierig in Wasser. Fluoraluminium ist leicht löslich. Von den den Oxyden der schweren Metalle entsprechenden Fluoriden sind die meisten in Wasser sehr schwer löslich, z. B. Kupferfluorid, Fluorblei, Fluorzink; viele andere lösen sich in Wasser ohne Schwierigkeit, als Eisenfluorid, Zinnfluorür, Quecksilberfluorid u. a. m. — Von den in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Verbindungen sind manche in freier Flusssäure löslich, andere nicht. — Beim Glühen im Tiegel erleiden die meisten Fluormetalle keine Zersetzung.

3. *Chlorbaryum* fällt die wässrige Lösung der Fluorwasserstoffsäure, weit vollständiger jedoch die der alkalischen Fluormetalle. Der voluminöse weisse Niederschlag von Fluorbaryum ($BaFl$) löst sich so gut wie nicht in Wasser, wohl aber in grösseren Mengen von Salzsäure oder Salpetersäure, Ammon fällt ihn aus diesen Lösungen — in Folge der lösenden Wirkung der neutralen Ammonsalze — nicht oder nur sehr unvollständig wieder aus.

4. Setzt man der wässerigen Auflösung der Fluorwasserstoffsäure oder eines Fluormetalls *Chlorcalcium* zu, so erhält man Fluorcalcium ($CaFl$) in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages, der so durchscheinend ist, dass man von Anfang oft glaubt, die Flüssigkeit sei klar geblieben. Zusatz von Ammon trägt zur vollkommenen Abscheidung des Niederschlages bei. Derselbe ist in Wasser so gut wie nicht, in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in der Kälte wenig löslich, beim Kochen mit Salzsäure löst sich mehr. In dieser Lösung bringt Ammon keinen oder nur einen geringen Niederschlag hervor, weil das entstandene Ammonsalz ihn gelöst erhält. In freier Fluorwasserstoffsäure ist das Fluorcalcium kaum löslicher, als in Wasser; in alkalischen Flüssigkeiten ist es unlöslich.

5. Uebergiesst man ein fein zerriebenes Fluormetall, gleichgültig ob es löslich oder unlöslich ist, in einem Platintiegel mit soviel *concentrirter Schwefelsäure*, dass ein dünner Brei entsteht (nicht mit mehr), bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase von hartem Glas, dessen erhabene Seite mit einem Wachsüberzuge versehen ist, in den man mit einer feinen Holzspitze einen Schriftzug eingezeichnet hat, füllt die Höhlung des Uhrglases mit Wasser und stellt den Tiegel auf eine warme Platte, so erscheinen die Zeichnungen nach einer halben oder ganzen Stunde mehr oder weniger geätzt, was man nach Entfernung des Wachses deutlich wahrnimmt. — (Um den Wachsüberzug herzustellen, erhitzt man das Uhrglas vorsichtig, legt ein Stückchen Wachs darauf und streicht das Geschmolzene gleichmässig darauf herum; um ihn zu entfernen, erhitzt man wieder gelinde und wischt mit einem Tuche ab.) War die Menge der durch die Schwefelsäure entbundenen Flusssäure sehr gering, so sieht man oft, wenn das Wachs entfernt ist, die Zeichnung nicht mehr, haucht man jedoch alsdann das Glas an, so werden dadurch, in Folge einer ungleichen Fähigkeit der geätzten und der nicht angegriffenen Stellen das Wasser zu verdichten, die Zeichnungen wieder sichtbar. Da aber solche Hauchbilder auch andere Ursachen der Entstehung haben können, so kann man daraus, dass sie nicht erhalten werden, zwar auf die Abwesenheit, nicht aber mit gleicher Gewissheit aus ihrem Erscheinen auf die Anwesenheit des Fluors schliessen. Jedenfalls darf man sie nur dann gelten lassen, wenn man sie wieder hervorrufen kann, nachdem das Uhrglas gehörig mit Wasser abgespült, abgetrocknet und abgewischt ist*).

*) Die Angaben von J. Nicklès, dass man mit jeder Schwefelsäure, überhaupt mit allen zur Entwicklung des Fluorwasserstoffs geeigneten Säuren, Aetzungen auf

Die in 5. angegebene Reaction gelingt nicht, wenn zu viel Kieselsäure vorhanden ist, oder wenn die Substanz durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird. In diesen Fällen wendet man, je nach Umständen, eine der beiden folgenden Methoden an.

6. Hat man eine durch Schwefelsäure zerlegbare Fluorverbindung, gemengt mit viel Kieselsäure, so lässt sich darin das Fluor entdecken, wenn man das Gemenge in einem Proberöhrchen mit *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt. Es entweicht nämlich in dem Falle Kieselfluorgas, welches an feuchter Luft starke, weisse Nebel bildet. Leitet man das Gas mittelst einer innen befeuchteten Schenkelröhre in Wasser, so wird zunächst die Röhre durch ausgeschiedene Kieselsäure trübe, bei grösseren Mengen scheidet sich auch in dem Wasser Kieselsäurehydrat aus, während die Flüssigkeit durch Kieselfluorwasserstoffsäure sauer wird. — Um kleinere Fluormengen auf diesem Wege nachzuweisen, erhitzt man die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem, zwei Röhren tragendem Korke. Durch die eine bis auf den Boden reichende Röhre leitet man einen langsamen Strom trockener Luft, aus der anderen kurz unter dem Kork endigenden Röhre lässt man dieselbe austreten, und zwar durch ein U-förmiges etwas Ammon enthaltendes Rohr, dessen anderes Ende mit einem Aspirator verbunden ist. Das mit der Luft entweichende Kieselfluorgas zersetzt sich mit dem Ammon, namentlich wenn man schliesslich etwas erhitzt, es bildet sich Fluorammonium und Kieselsäurehydrat. Man filtrirt, verdampft in einem Platintiegel zur Trockne und prüft den Rückstand nach 5. — Bei schwerer zersetzbaren Substanzen wendet man statt der Schwefelsäure saures schwefelsaures Kali an und erhitzt, unter Zusatz von etwas Marmor (um eine fortdauernde geringe Gasentwicklung herzustellen), andauernd zum Schmelzen.

7. Sollen durch Schwefelsäure nicht zerlegbare Silicate auf einen Gehalt an Fluor geprüft werden, so ist es nothwendig, sie zuvor aufzuschliessen. Es geschieht dies, indem man sie mit 4 Thln. kohlen saurem Natronkali schmelzt. Man weicht alsdann die Masse mit Wasser auf, filtrirt, engt durch Abdampfen ein, lässt erkalten, bringt in ein Plattingefäss, setzt Salzsäure zu bis schwach sauer und lässt stehen, bis die Kohlensäure entwichen ist. Man übersättigt jetzt mit Ammon, erhitzt, filtrirt in eine Flasche, setzt zu der noch heissen Flüssigkeit Chlorcalcium, verschliesst und lässt stehen. Setzt sich nach längerer Zeit ein Niederschlag ab, so sammelt man denselben auf einem Filter, trocknet ihn und prüft ihn nach der in 5. angegebenen Methode (H. Rose).

Glas erhalte, fand ich bei Anwendung von Uhrgläsern aus böhmischem Glase nicht bestätigt; doch ist es vorsichtig, wenn man sich vor Anwendung der Schwefelsäure zunächst davon überzeugt, dass ihre Dämpfe allein das Glas nicht ätzen. Etwaigen Fluorwasserstoffgehalt concentrirter Schwefelsäure beseitigt man leicht, wenn man dieselbe mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und dann in einer Platinschale bis zur früheren Concentration verdampft.

Fresenius, qualitative Analyse.

8. Auch mittelst des *Löthrohres* lassen sich geringe Mengen von Fluormetallen in Mineralien, Schlacken etc. leicht entdecken. Man schiebt zu dem Ende einen kleinen Canal von dünnem Platinblech so in eine Glasröhre, wie es Fig. 34 zeigt, legt in diesen die fein zerriebene

Fig. 34.



Substanz, gemengt mit gepulvertem auf Kohle geschmolzenem Phosphorsalz, und richtet die Löthrohrflamme so, dass die Verbrennungsproducte in die Röhre streichen. Fluormetalle

liefern hierbei Fluorwasserstoffgas, an seinem stechenden Geruch, dem (erst nach dem Reinigen und Trocknen zu erkennenden) Mattwerden der Glasröhre, sowie daran kenntlich, dass ein mit der ausströmenden sauren Luft in Berührung kommendes feuchtes Fernambukpapier*) gelb wird (Berzelius, Smithson). — Bei Fluormetalle enthaltenden Silicaten tritt Kieselfluorgas auf, welches ein in die Röhre eingeschobenes feuchtes Fernambukpapier ebenfalls gelb färbt und eine Ablagerung von Kieselsäure in der Röhre veranlasst. Nach dem Auswaschen und Trocknen der Röhre erscheint dieselbe hier und da matt. — Wasserhaltige Mineralien mit geringem Gehalte an Fluormetallen bewirken in der Regel, in einer am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre ohne Zusatz erhitzt, schon Gelbfärbung eines in die Röhre eingeschobenen feuchten Fernambukpapiers (Berzelius).

§. 147.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Barytverbindungen der Säuren der dritten Abtheilung werden von Salzsäure scheinbar ohne Zersetzung gelöst, Alkalien scheiden sie daher, indem sie die Salzsäure neutralisiren, unverändert wieder ab. Ein gleiches Verhalten zeigen die Barytverbindungen der Säuren der ersten Abtheilung der ersten Gruppe, welche daher, wenn sie zugegen sind, entfernt werden müssen, bevor man aus einer solchen Wiederausscheidung eines Barytsalzes einen Schluss auf die Anwesenheit der Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure oder Flusssäure machen kann. Aber auch abgesehen davon, ist auf diese Reaction nicht einmal zur Erkennung der genannten Säuren, noch weit weniger aber zu ihrer Abscheidung von anderen Säuren, ein grosser Werth zu legen, da die in Rede stehenden Barytsalze, besonders der borsäure Baryt und das Fluorbaryum, aus ihren Lösungen in Salzsäure durch Ammon nicht wieder präcipitirt werden, wenn die Menge der vorhandenen freien Säure irgend bedeutend war, oder wenn überhaupt ein Ammonsalz in einiger Menge zugegen ist. — Die Borsäure

*) Durch Tränken feinen Druckpapiers mit einer Abkochung von Fernambukholz zu bereiten.

ist durch die Färbung, welche sie der Alkoholflamme mittheilt, sowie durch ihre Einwirkung auf Curcumapapier sehr gut charakterisirt. Letztere Reaction eignet sich namentlich auch zur Nachweisung sehr geringer Spuren. Sind Oxyde schwerer Metalle zugegen, so entfernt man diese zweckmässig erst durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Soll eine verdünnte Borsäurelösung concentrirt werden, so muss man die Säure zuvor an ein Alkali binden, widrigenfalls sich ein grosser Theil derselben mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Die Beobachtung des Spectrums lässt ebenfalls kleine Borsäuremengen leicht und sicher entdecken. — Die Auffindung der Phosphorsäure in Verbindungen, welche sich in Wasser lösen, ist nicht schwierig, die Reaction mit schwefelsaurer Magnesia etc. bietet hierzu das geeignetste Mittel. Die Entdeckung in Wasser unlöslichen Verbindungen dagegen gelingt mit Magnesialösung nicht. — Zur Erkennung der Phosphorsäure in alkalisch erdigen Salzen und namentlich zur Abscheidung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden empfiehlt sich das Eisenchlorid (§. 142. 9.), zur Entdeckung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Thonerde und Eisenoxyd aber eignet sich besonders die salpetersaure Lösung des molybdänsauren Ammons. Beide Reactionen erfordern strenges Einhalten der oben gegebenen Vorschriften, was ich hier nochmals hervorheben will. Ist Phosphorsäure in Verbindung mit Metalloxyden der 4., 5. oder 6. Gruppe, so kann man dieselbe ausser nach der §. 142. 11.; angegebenen Methode einfach auch dadurch isoliren oder an Ammon binden, dass man die Basen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium ausfällt.

Die Oxalsäure lässt sich durch Gypslösung stets leicht erkennen, wenn man wässrige Lösungen oxalsaurer Alkalien hat. Der entstehende feinpulvrige, in Essigsäure unlösliche Niederschlag lässt kaum einen Zweifel zu, indem nur die ganz selten vorkommende Traubensäure dieselbe Reaction gibt. In etwaigem Zweifelsfalle lässt sich der oxalsäure Kalk durch blosses gelindes Glühen bei Luftabschluss schon leicht von dem traubensauren unterscheiden, welcher unter beträchtlicher Kohleabscheidung zerlegt wird; auch löst sich dieser in kalter Natron- oder Kalilauge, jener nicht. Auch bietet das Verhalten der oxalsäuren Salze zu Schwefelsäure oder zu Braunstein und Schwefelsäure genügende Mittel zur bestätigenden Prüfung. — In unlöslichen Salzen findet man die Oxalsäure am sichersten, wenn man dieselben durch Kochen mit kohlen-saurer Natronlösung, beziehungsweise durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium (§. 145. 8.), zersetzt. — Schliesslich will ich erwähnen, dass es lösliche oxalsäure Salze gibt, welche durch Kalksalze nicht gefällt werden, namentlich das oxalsäure Chromoxyd und das oxalsäure Eisenoxyd. Es beruht dies darauf, dass diese Salze mit oxalsaurem Kalk lösliche Doppelsalze bilden. — Die Flusssäure ist in durch Schwefelsäure zersetzbaren Salzen leicht zu entdecken, nur muss man ins Auge fassen, dass eine zu grosse Menge Schwefelsäure der leichten Entwicklung des Fluorwasserstoffgases entgegenwirkt und somit die Empfindlich-

keit der Reaction schwächt, sowie dass eine deutliche Aetzung in Glas nicht erfolgen kann, wenn sich statt Fluorwasserstoff bloss Fluorkieselgas entwickelt; daher muss bei kieselssäurereichen Verbindungen neben der in §. 146. 5. genannten Reaction stets auch die in 6. angegebene angestellt werden, wenn man sicher gehen will. — In Silicaten, welche durch Schwefelsäure nicht zerlegt werden, wird Fluor häufig deshalb übersehen, weil man unterlässt, sie nach der in 7. angegebenen Methode sorgfältig zu prüfen.

§. 148.

Phosphorige Säure (P O_3). Wasserfrei weisses Pulver, sublimirbar, an der Luft erhitzt, verbrennend, — in Verbindung mit wenig Wasser dickliche Flüssigkeit, bei längerem Stehen krystallisirend, beim Erhitzen zerfallend in Phosphorsäurehydrat und nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas. In Wasser leicht löslich. Von den Salzen sind die mit alkalischer Basis in Wasser leicht, alle anderen schwer löslich, die letzteren lösen sich in verdünnten Säuren. Alle zerfallen beim Glühen, phosphorsaure Salze bleiben zurück, Wasserstoff oder ein Gemenge von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff entweicht. — *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt, namentlich bei Zusatz von Ammon und beim Erwärmen, Ausscheidung von metallischem Silber, *salpetersaures Quecksilberoxydul*, unter gleichen Umständen, Ausscheidung von metallischem Quecksilber; aus überschüssigem *Quecksilberchlorid* fällt phosphorige Säure nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen, *Quecksilberchlorür*, — *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* liefern bei Zusatz von Ammon in nicht zu verdünnten Lösungen weisse, in Essigsäure lösliche Niederschläge, — eine Mischung von *schwefelsaurer Magnesia*, *Salmiak* und *Ammon* fällt nur etwas concentrirtere Lösungen, — *essigsaures Bleioxyd* fällt weisses, in Essigsäure unlösliches phosphorigsaures Bleioxyd. Mit überschüssiger *schwefeliger Säure* zum Sieden erhitzt, bildet sich, unter Abscheidung von Schwefel, Phosphorsäure, — mit *Zink* und *verdünnter Schwefelsäure* zusammengebracht, liefert phosphorige Säure ein Phosphorwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas, welches daher an der Luft raucht, mit smaragdgrüner Flamme brennt und aus salpetersaurer Silberoxydlösung Phosphorsilber fällt.

Vierte Abtheilung

der ersten Gruppe der anorganischen Säuren.

§. 149.

a. Kohlensäure (C O_2).

1. Der Kohlenstoff ist ein fester, geruch- und geschmackloser Körper. Derselbe lässt sich nur in den allerhöchsten Hitzgraden schmelzen und verdampfen (Despretz). Aller Kohlenstoff ist verbrennlich und liefert, bei hinlänglichem Zutritt von Sauerstoff oder von Luft verbrannt, Kohlensäure. Als Diamant erscheint der Kohlenstoff krystallisirt, durchsichtig, wasserhell, äusserst hart, schwer verbrennlich, — als Graphit undurchsichtig, grauschwarz, weich, abfärbend, fettig anzufühlen, schwer verbrennlich, — als durch Zersetzung organischer Materien erhaltene

Kohle schwarz, undurchsichtig, unkrystallinisch, manchmal dicht, glänzend, schwer verbrennlich, manchmal matt, porös, leicht verbrennlich.

2. Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses Gas, welches weit schwerer als die Luft ist, so dass es aus einem Gefäss in ein anderes ausgegossen werden kann. Die Kohlensäure hat keinen Geruch, schmeckt säuerlich, röthet feuchtes Lackmuspapier; die Röthung verschwindet aber beim Trocknen wieder. Die Kohlensäure wird von Kalilauge leicht absorbirt; sie löst sich in Wasser in ziemlicher Menge.

3. Das kohlensaure Wasser schmeckt säuerlich, prickelnd, röthet vorübergehend Lackmuspapier, färbt Lackmustinctur weinroth, verliert seine Kohlensäure, wenn es in halbgefüllter Flasche mit Luft geschüttelt wird, vollständiger noch beim Erhitzen. Die kohlensauen Salze verlieren zum Theil beim Glühen ihre Kohlensäure. Alle, deren Oxyde ungefärbt erscheinen, sind weiss oder farblos. In Wasser löslich sind im neutralen Zustande nur die mit alkalischer Basis. Ihre Lösungen reagieren sehr stark alkalisch. Als saure kohlensaure Salze lösen sich ausser denen mit alkalischer auch die mit alkalisch erdiger und mehrere mit metallischer Basis.

4. Die kohlensauen Salze werden von allen freien, in Wasser löslichen Säuren, mit Ausnahme der Cyanwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffsäure, zersetzt, wobei die Kohlensäure als farbloses, geruchloses, Lackmus vorübergehend röthendes Gas unter Aufbrausen entweicht. Man hat dabei, besonders bei der Zersetzung von Salzen mit alkalischer Basis, einen Ueberschuss der Säure anzuwenden, indem beim Zusatze einer geringen Menge Säure, in Folge der Bildung saurer kohlensaurer Salze, oft kein Aufbrausen entsteht. — Körper, die man auf diese Art auf Kohlensäure prüfen will, erhitzt man zuerst mit ein wenig Wasser, damit durch entweichende Luftblasen keine Täuschung stattfinden kann. Ist zu fürchten, dass beim Kochen mit Wasser Kohlensäure entweichen könnte, so nimmt man statt des reinen Wassers Kalkwasser. — Will man sich durch einen directen Versuch überzeugen, dass das entweichende Gas Kohlensäure ist, so taucht man ein Glasstäbchen unten in Barytwasser und schiebt es so ins Proberohr, dass sein unterer Theil der Flüssigkeit nahe kommt. War das Gas Kohlensäure, so trübt sich das am Stabe befindliche Barytwasser, denn

5. Kalk- und Barytwasser geben, wenn sie mit Kohlensäure oder löslichen kohlensauen Salzen zusammenkommen, weisse Niederschläge von neutralem kohlensaurem Kalk (CaO , CO_2) oder Baryt (BaO , CO_2). Bei Prüfung auf freie Kohlensäure hat man stets einen Ueberschuss der Reagentien anzuwenden, da ja die sauren kohlensauen alkalischen Erden in Wasser löslich sind. Die entstandenen von der Flüssigkeit getrennten Niederschläge lösen sich in Säuren unter Aufbrausen; die Lösungen werden, nach vollständiger Austreibung der Kohlensäure durch Aufkochen, von Ammon nicht gefällt. Da Kalkwasser sehr geringe Men-

gen von kohlensaurem Kalk löst, so muss man, um äusserst geringe Spuren von Kohlensäure zu entdecken, sich eines Kalkwassers bedienen, welches durch längeres Digeriren mit kohlensaurem Kalk damit gesättigt ist (Welter, Berthollet).

6. *Chlorcalcium* und *Chlorbaryum* bringen mit neutralen kohlensauren Alkalien sogleich, mit doppelt-kohlensauren (wenn verdünnt) erst beim Kochen Niederschläge von kohlensaurem Kalk oder Baryt hervor. Mit freier Kohlensäure entsteht keine Fällung.

§. 150.

b. Kieselsäure (SiO_2).

1. Die Kieselsäure ist farblos oder weiss, auch in der heissesten Löthrohrflamme unveränderlich und unschmelzbar. In der Knallgasflamme schmilzt sie. Sie kommt krystallinisch und amorph vor. Sie ist in Wasser und Säuren (ausgenommen Fluorwasserstoffsäure, welche die amorphe Kieselsäure leicht, die krystallinische schwieriger löst) unlöslich, während das Kieselsäurehydrat darin, aber nur im Momente der Abscheidung, löslich ist. Die amorphe Kieselsäure und das Kieselsäurehydrat lösen sich in heissen wässerigen Lösungen von reinen und kohlensauren fixen Alkalien, die krystallisirte nicht oder kaum. — Wird diese oder werden jene mit reinen oder kohlensauren Alkalien geschmolzen, so erhält man ein in Wasser lösliches basisch kieselsaures Alkali. Von den kieselsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich.

2. Die Lösungen der kieselsauren Alkalien werden von allen Säuren zersetzt. Fügt man, selbst zu concentrirteren Lösungen, viel Salzsäure auf einmal, so bleibt die abgeschiedene Kieselsäure gelöst, tröpfelt man dagegen die Salzsäure unter Umrühren allmählich zu, so scheidet sie sich grösstentheils als gallertartiges Hydrat aus. Je verdünnter die Flüssigkeiten sind, um so mehr bleibt gelöst, in sehr verdünnten entsteht kein Niederschlag. — Dampft man aber irgend eine mit Salzsäure oder Salpetersäure im Ueberschuss versetzte Lösung eines kieselsauren Alkalis zur Trockne ab, so scheidet sich in dem Maasse, als die Säure entweicht, Kieselsäure ab und bleibt, wenn der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt wird, in freiem Zustande (oder als Hydrat, wenn nur bei 100°C . getrocknet wurde) in Gestalt eines unlöslichen weissen Pulvers zurück. Werden die Lösungen kieselsaurer Alkalien mit Salmiak versetzt, so entstehen (wenn die Lösungen nicht allzu verdünnt sind) Fällungen von (alkalihaltigem) Kieselsäurehydrat. Erwärmen begünstigt die Abscheidung.

3. Die in Wasser nicht löslichen kieselsauren Salze werden zum Theil durch Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt, zum Theil werden sie von denselben selbst beim Kochen nicht angegriffen. Bei der Zersetzung der ersteren scheidet sich in der Regel der grössere Theil der Kieselsäure als gelatinöses, seltener als pulveriges Hydrat aus. Um dieselbe

ganz abzuschcheiden, verdampft man die salzsaure Lösung sammt dem darin suspendirten Niederschlage von Kieselsäurehydrat zur Trockne, erhitzt ihn unter Umrühren bei einer gleichmässigen, die Siedhitze des Wassers etwas übersteigenden Temperatur, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt die unlöslich bleibende Kieselsäure von der die Basen enthaltenden Flüssigkeit ab. — Von den durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicaten werden manche, z. B. der Kaolin, durch Erhitzen mit einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure vollständig zersetzt, viele andere werden dadurch einigermaassen angegriffen. — Erhitzt man Silicate, welche beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure in offenen Gefässen (bei gewöhnlichem Atmosphärendruck) nicht zerlegt werden, im fein gepulverten Zustande mit den Säuren in zugeschmolzenen starken Glasröhren, im Luft- oder Paraffinbade auf 200 bis 210°C., so werden die meisten vollständig zersetzt.

4. Schmelzt man irgend ein fein zerriebenes Silicat mit 4 Thln. *kohlensauen Natronkalis*, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, und kocht die Masse mit Wasser, so löst sich der grösste Theil der Kieselsäure als kieselsaures Alkali auf, während die alkalischen Erden, die reinen Erden (mit Ausnahme der Thonerde und Beryllerde, welche mehr oder weniger vollständig mit in Lösung gehen) und schweren Metalloxyde ungelöst bleiben. — Weicht man die geschmolzene Masse in Wasser auf, setzt, ohne vorher zu filtriren, Salzsäure oder Salpetersäure zu, bis zur stark sauren Reaction, und behandelt die Flüssigkeit nach 3., so bleibt die Kieselsäure ungelöst, während sich die Basen lösen. — Schmelzt man mit 4 Thln. *Barythydrat*, digerirt die Masse mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure und behandelt die saure Lösung nach 3., so wird ebenfalls die Kieselsäure abgeschieden. In dem Filtrate können alsdann die Basen, namentlich auch die Alkalien, gefunden werden.

5. Lässt man *Fluorwasserstoffsäure* in concentrirter wässriger Lösung oder als Gas auf Kieselsäure wirken, so entweicht Kieselfluorgas ($\text{SiO}_2 + 2 \text{HFl} = \text{SiFl}_2 + 2 \text{HO}$), verdünnte Säure löst zu Kieselfluorwasserstoffsäure ($\text{SiO}_2 + 3 \text{HFl} = \text{SiFl}_2, \text{HFl} + 2 \text{HO}$). Wirkt Fluorwasserstoff auf kieselsaure Salze, so entstehen Kieselfluormetalle ($\text{CaO}, \text{SiO}_2 + 3 \text{HFl} = \text{SiFl}_2, \text{CaFl} + 3 \text{HO}$), welche beim Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat, unter Entbindung von Fluorwasserstoff und Kieselfluorgas, in schwefelsaure Salze übergehen. — Mengt man ein Silicat mit 3 Thln. Fluorammonium oder mit 5 Thln. Flussspathpulver, rührt mit Schwefelsäurehydrat zum Brei an und erhitzt (am besten im Freien), bis keine Dämpfe mehr entweichen, so verflüchtigt sich alle Kieselsäure als Kieselfluorgas. Im Rückstande hat man die vorhandenen Basen als schwefelsaure Salze, bei Anwendung von Flussspath gemengt mit schwefelsaurem Kalk.

[Al_2Fe_2
3 H₂ Fe]

6. Mengt man 1 Thl. fein gepulverte Kieselsäure oder kieselsaures Salz mit etwa 2 Thln. gepulvertem, kieselsäurefreiem [Kryolith] oder Flussspath, erhitzt das Gemenge mit 4 bis 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel mässig (nicht bis zum Spritzen) und hält einen starken Platindraht nahe über die Oberfläche, an dessen rundem, frisch ausgeglühtem Oehr ein Wassertropfen hängt, so überzieht sich dieser in Folge der Zersetzung des entweichenden Kieselfluors bald mit einem weissen Häutchen von Kieselsäurehydrat (Barfoed).

7. Schmelzt man Kieselsäure oder ein kieselsaures Salz mit *kohlensaurem Natron* am Oehr des Platindrahtes, so entsteht in der schmelzenden Perle ein Aufschäumen durch entweichende Kohlensäure. Die mit reiner Kieselsäure erhaltene Perle ist heiss immer klar, die mit Silicaten erhaltene nur dann, wenn die letzteren reich an Kieselsäure sind (wie z. B. die feldspathartigen Gesteine). Ob die Perle beim Erkalten klar bleibt oder nicht, hängt von dem Verhältniss zwischen Kieselsäure, Natron und sonstigen Basen ab.

8. Schmelzendes *Phosphorsalz* löst die Kieselsäure fast nicht auf. Schmelzt man daher Kieselsäure oder ein kieselsaures Salz, am besten in kleinen Stückchen oder Splittern, mit Phosphorsalz am Platindraht, so scheidet sich, während sich die Basen lösen, die Kieselsäure aus und schwimmt in der klaren Perle als mehr oder weniger durchscheinende Masse von der Gestalt des angewandten Stückchens, als sogenanntes Kieselskelett, herum.

§. 151.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die freie Kohlensäure erkennt man leicht durch ihr Verhalten zu Kalkwasser, die kohlensauen Salze aber daran, dass sie, mit Säuren übergossen, geruchloses Gas entwickeln. Manche Carbonate, z. B. Magnesit, werden erst beim Erhitzen durch Säuren zerlegt. Hat man Verbindungen, aus welchen sich gleichzeitig andere Gase entbinden, so prüft man das Gas mit Kalk- oder Barytwasser. — Die Kieselsäure lässt sich in der Regel schon durch ihr und ihrer Salze Verhalten gegen Phosphorsalz leicht erkennen. Sie unterscheidet sich ausserdem in der Form, in welcher sie bei Analysen stets erhalten wird, von allen anderen Körpern dadurch, dass sie sich in Säuren (mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure) und schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali nicht, dagegen in den kochenden Laugen reiner und kohlensaurer Alkalien vollständig löst, und von vielen (namentlich der Titansäure) auch dadurch, dass sie, in einer Platinschale mit Flusssäure (oder Fluorammonium) und Schwefelsäure wiederholt eingedampft, sich vollständig verflüchtigt.

Zweite Gruppe der anorganischen Säuren.

Säuren, welche nicht von Chlorbaryum, wohl aber von salpetersaurem Silberoxyd gefällt werden: Chlorwasserstoff-

säure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Ferro- und Ferridecyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure, (salpetrige Säure, unterchlorige Säure, chlorige Säure, unterphosphorige Säure).

Die den genannten Wasserstoffsäuren entsprechenden Silberverbindungen sind sämmtlich in verdünnter Salpetersäure unlöslich. Diese Säuren setzen sich mit Metalloxyden in der Art um, dass Verbindungen der Metalle mit Halogenen, beziehungsweise mit Schwefel, entstehen, während sich gleichzeitig der Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser vereinigt.

§. 152.

a. Chlorwasserstoffsäure (HCl).

1. Das Chlor ist ein gelbgrünes, Pflanzenfarben (Lackmus-, Indigoblau u. s. w.) zerstörendes, schweres Gas von unangenehm, erstickendem Geruch und höchst nachtheiliger Wirkung auf die Respirationsorgane, nicht brennbar, das Verbrennen nur weniger Körper unterhaltend. Fein zertheiltes Antimon, Zinn u. s. w. entzündet sich darin und verbrennen zu Chloriden. Es löst sich in Wasser in ziemlicher Menge. Das so entstehende Chlorwasser ist schwach gelbgrünlich, riecht stark nach dem Gas, bleicht Pflanzenfarben, zersetzt sich bei Lichteinwirkung (§. 29), verliert seinen Geruch beim Schütteln mit Quecksilber, wobei dieses in ein Gemenge von Chlorür und Metall übergeht. — Kleine Mengen freies Chlor lassen sich in einer Flüssigkeit leicht entdecken, wenn man diese zu einer mit Schwefelcyankalium versetzten reinen Eisenoxydulsalzlösung setzt, welche durch die Einwirkung des freien Chlors sogleich geröthet wird, oder auch — bei Abwesenheit von salpetriger Säure — wenn man sie zu einer verdünnten, mit Stärkemehlkleister vermischten Jodkaliumlösung fügt (siehe §. 154. 9.).

2. Der Chlorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdrucke ein farbloses, an der Luft dicke Nebel bildendes, erstickendes, heftig reizendes, in Wasser überaus leicht lösliches Gas. — Die concentrirte wässrige Lösung (die rauchende Salzsäure) verliert beim Erhitzen einen grossen Theil ihres Gases.

3. Die neutralen Chlormetalle sind, mit Ausnahme des Chlorbleies, Chlorsilbers und Quecksilberchlorürs, in Wasser leicht löslich; die meisten sind weiss oder farblos. Viele verflüchtigen sich in der Hitze ohne Zersetzung, andere werden beim Glühen zerlegt, manche sind in mässiger Glühhitze feuerbeständig.

4. Freie Salzsäure und Lösungen von Chlormetallen geben mit *salpetersaurem Silberoxyd* auch bei sehr grosser Verdünnung weisse, am Licht erst violett, dann schwarz werdende, in verdünnter Salpetersäure nicht, in Ammon wie auch in Cyankalium mit Leichtigkeit lösliche, beim

Erhitzen ohne Zersetzung schmelzende Niederschläge von Chlorsilber (AgCl). Vergl. §. 115. 7.

5. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *essigsäures Bleioxyd* bewirken in Lösungen, welche freie Salzsäure oder Chlormetalle enthalten, Niederschläge von Quecksilberchlorür (Hg_2Cl) und Chlorblei (PbCl). Die Eigenschaften dieser Niederschläge siehe oben §. 116. 6. u. §. 117. 7.

6. Erwärmt man Chlorwasserstoffsäure mit *Braunstein*, oder Chlormetalle mit *Braunstein* und *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Chlorgas, welches an seiner gelbgrünen Farbe, seinem Geruche und seiner Pflanzenfarben bleichenden Wirkung leicht erkannt wird. Um letztere wahrzunehmen, setzt man am besten ein Streifchen feuchten Lackmus- oder feuchten mit Indigolösung gefärbten Papiers der Wirkung des Gases aus.

7. Reibt man ein Chlormetall mit *chromsaurem Kali* zusammen, übergießt das ganz trockne Gemenge in einem Tubulatretörtchen mit *concentrirter Schwefelsäure* und erwärmt gelinde, so entwickelt sich ein tiefbraunrothes Gas, das der Chlorchromsäure (CrO_2Cl), in reichlicher Menge; es verdichtet sich zu einer gleichgefärbten Flüssigkeit und geht in die Vorlage über. Vermischt man dieses Destillat mit überschüssigem Ammon, so erhält man, nach der Gleichung $\text{CrO}_2\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{O}$, CrO_3 , eine von chromsaurem Ammon gelb gefärbte Flüssigkeit, deren gelbe Farbe bei Zusatz von Säure, in Folge der Bildung sauren chromsauren Ammons, rothgelb wird.

8. In den in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Chlormetallen findet man das Chlor, indem man sie mit kohlensaurem Natron-Kali schmelzt. Wasser zieht alsdann aus der geschmolzenen Masse neben überschüssigem kohlensaurem Alkali das entstandene Chloralkalimetall aus.

9. Löst man am Platindraht in der äusseren Löthrohrflamme in einer *Phosphorsalzperle* so viel *Kupferoxyd* auf, dass dieselbe beinahe undurchsichtig wird, befestigt an der noch geschmolzenen eine Spur einer Chlor enthaltenden Substanz und erhitzt in der Reductionsflamme, so umgibt sich die Perle mit einer schön blauen, ins Purpurrothe ziehenden Flamme, so lange Chlor vorhanden ist (Berzelius). In Betreff des Chlorkupfer-Spectrums vergleiche §. 157.

§. 153.

b. Bromwasserstoffsäure (HBr).

1. Das Brom ist eine schwere, rothbraune Flüssigkeit. Sie riecht sehr unangenehm, chlorähnlich, siedet bei 63°C ., verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch. Ihr Dampf ist braunroth. Das Brom bleicht Pflanzenfarben wie Chlor; es löst sich in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol leichter, in Aether sehr leicht. Die Lösungen sind gelbroth.

2. Das Bromwasserstoffgas, die wässrige Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten

eine grosse Uebereinstimmung mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

3. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässerigen Lösungen des Bromwasserstoffs oder der Brommetalle einen gelblich-weissen, am Lichte grau werdenden Niederschlag von Bromsilber (AgBr), der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Ammon etwas schwer löslich, in Cyankalium leicht löslich ist.

4. *Salpetersaures Palladiumoxydul*, nicht aber Palladiumchlorür, erzeugt in neutralen Lösungen von Brommetallen, wenn sie concentrirter sind sogleich, — bei grösserer Verdünnung nach längerem Stehen, einen rothbraunen Niederschlag von Palladiumbromür (PdBr).

5. *Schwefelsäure* zersetzt beim Erhitzen die Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle, mit Ausnahme des Bromsilbers und Quecksilberbromids, und macht, indem sie den Wasserstoff oder das Metall oxydirt, das Brom frei. Dasselbe färbt, im Falle man eine Lösung hatte, diese gelb oder rothgelb; im Falle das Brommetall in fester Form oder in concentrirter Lösung vorhanden war, entweichen gleichzeitig braunrothe, wenn verdünnt, bräunlich-gelbe Dämpfe von Bromgas, welche sich bei genügender Menge im kälteren Theile des Proberöhrchens zu kleinen Tropfen verdichten. — In der Kälte wird in verdünnteren Lösungen von Brommetallen das Brom weder durch Salpetersäure, selbst rothe rauchende, noch durch eine Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat oder durch Salzsäure und salpetrigsaures Kali in Freiheit gesetzt.

6. *Chlorgas* oder *Chlorwasser* machen das Brom in den Lösungen seiner Verbindungen sofort frei, wobei die Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe annimmt, wenn die Menge des Broms nicht zu gering war. Ein grosser Ueberschuss von Chlor ist zu vermeiden, weil durch solchen in Folge der Bildung von Chlorbrom die Farbe ganz oder fast ganz verschwindet. — Weit empfindlicher wird diese Reaction, wenn man eine Flüssigkeit zusetzt, welche fähig ist, das Brom aufzunehmen und sich mit Wasser nicht mischt, namentlich Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Man versetze die in einem Proberöhrchen befindliche neutrale oder schwach saure Lösung mit ein wenig der genannten Flüssigkeiten, so dass sich am Boden ein grosser Tropfen zeigt, füge dann verdünntes Chlorwasser tropfenweise zu und schüttele. Bei irgend grösseren Brommengen (z. B. 1 Brom : 1000 Wasser) färben sich die Tropfen rothgelb, — bei sehr geringen Brommengen (1 Brom : 30000 Wasser) immer noch erkennbar blässgelb. Weit weniger gut eignet sich zu dieser Reaction der früher dazu angewandte Aether. Man vermeide auch bei diesen Versuchen einen grossen Ueberschuss von Chlorwasser, auch prüfe man, ob letzteres, mit viel Wasser und etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform geschüttelt, dieselben ganz ungefärbt lässt. Nur wenn dies der Fall, kann das Chlorwasser angewandt werden. — Schüttelt und erwärmt man die Auflösung des Broms in Schwefelkohlenstoff, Chloroform (oder Aether) mit etwas Kalilauge, so verschwindet die gelbe Farbe, man hat Bromkalium und brom-

saures Kali in Lösung. Dampft man ab und glüht, so geht das bromsaure Kali in Bromkalium über. Die geglühte Masse kann alsdann nach 7. weiter geprüft werden.

7. Werden Brommetalle mit *Braunstein* und *Schwefelsäurehydrat* erhitzt, so entwickeln sich braunrothe Dämpfe von Brom. Anwesenheit von viel Chlormetallen ist der Reaction nicht günstig und erfordert, dass man etwas Wasser zufügt und die Schwefelsäure nur in sehr kleinen Quantitäten allmählich zusetzt. Bei sehr geringen Brommengen ist die Farbe der Dämpfe nicht sichtbar. Erhitzt man aber eine solche Mischung in einer kleinen Retorte und leitet die Dämpfe durch eine lange Kühlröhre von Glas, so wird die Farbe der Bromdämpfe in der Regel bemerkbar, wenn man der Länge nach durch die Kühlröhre sieht, auch sind die ersten Tropfen des Destillates gelb gefärbt. Man fängt die erst übergehenden Dämpfe sowie die ersten Tropfen zweckmässig in einem Probeylinder auf, welcher etwas mit Wasser befeuchtetes Stärkemehl enthält; denn kommt

8. feuchtes *Stärkemehl* mit freiem Brom, namentlich dampfförmigem, zusammen, so bildet sich gelbes Bromamylum. Die Färbung tritt nicht immer gleich ein. Um diese Reaction in dem Proberöhrchen hervorzurufen, in welchem man die ersten Tropfen des nach 7. erhaltenen Destillates aufgefangen hat, schmelze man es zu und drehe es vorsichtig um, so dass die Flüssigkeit unten, die feuchte Stärke oben ist. Nach 12 oder 24 Stunden wird das Amylum gelb erscheinen. Die Färbung verschwindet bei längerem Stehen wieder. — Einfacher und kaum minder empfindlich tritt die Reaction ein, wenn man die etwas freies Brom enthaltende Flüssigkeit, oder auch die ursprüngliche Mischung von Brommetall, Braunstein und Schwefelsäure, in einem ganz kleinen Becherglase erwärmt, welches mit einem Uhrglase bedeckt ist, an dessen unterer Seite sich ein Stückchen mit Stärkekleister befeuchtetes und mit Stärkepulver bestreutes Papier befindet.

9. Uebergiesst und erwärmt man ein Gemenge von Brommetall und *chromsaurem Kali* mit *Schwefelsäure*, so entwickelt sich gerade wie bei Chlormetallen ein braunrothes Gas. Dasselbe ist jedoch reines Brom, daher die übergelassene Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Ammon nicht gelb, sondern farblos wird.

10. Die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Brommetalle werden zur Entdeckung des Broms wie die entsprechenden Chlormetalle behandelt.

11. Eine mit *Kupferoxyd* gesättigte *Phosphorsalzperle*, mit einer Brom enthaltenden Substanz versetzt und in der inneren Löthrohrflamme geglüht, färbt die Flamme blau, ins Grüne ziehend, vorzüglich an den Kanten (Berzelius). In Betreff des Bromkupfer-Spectrums vergleiche §. 157.

§. 154.

c. Jodwasserstoffsäure (HJ).

1. Das Jod ist ein fester, weicher, in der Regel krystallinische, schwarze, glänzende Blättchen darstellender, eigenthümlich unangenehm riechender Körper. Es schmilzt bei gelindem Erhitzen und verwandelt sich bei etwas höherer Temperatur in schön veilchenblauen Joddampf, der sich beim Abkühlen zu einem schwarzen Sublimat verdichtet. Es löst sich sehr wenig in Wasser (die Lösung ist hellbraun), leicht in Alkohol, Aether sowie in wässriger Jodkaliumlösung (die Lösungen sind dunkelrothbraun). Das Jod zerstört Pflanzenfarben langsam und schwach, färbt die Haut braun, bildet mit Stärkemehl eine höchst intensiv dunkelblau gefärbte Verbindung. Dieselbe entsteht immer, wenn Joddampf oder eine freies Jod enthaltende Lösung mit Stärkemehl, am besten mit Stärkekleister, zusammenkommt. Sie wird durch Alkalien, durch Chlor und Brom, durch schweflige Säure und andere Reductionsmittel zersetzt.

2. Der Jodwasserstoff ist ein dem Chlor- und Bromwasserstoff ähnliches, in Wasser in reichlicher Menge lösliches Gas. Die farblose wässrige Jodwasserstoffsäure wird in Berührung mit der Luft schnell rothbraun, indem sich Wasser und eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure bilden.

3. Die Jodmetalle entsprechen ebenfalls in vieler Beziehung den Chlormetallen. Von denen, welche schwere Metalle enthalten, sind jedoch weit mehr in Wasser unlöslich. Viele, z. B. das Jodblei, Quecksilberjodür und Quecksilberjodid, zeigen eigenthümliche Färbungen.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässrigen Lösungen des Jodwasserstoffs und der Jodmetalle gelblich-weiße, am Lichte sich schwärzende Niederschläge von Jodsilber (AgJ), welche in verdünnter Salpetersäure nicht, in Ammon sehr schwierig, in Cyankalium leicht auflöslich sind.

5. *Palladiumchlorür* und *salpetersaures Palladiumoxydul* erzeugen auch in sehr verdünnten Auflösungen der Jodwasserstoffsäure oder eines Jodmetalls einen braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür (PdJ), welcher in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium etc.) ein wenig, in verdünnter kalter Salz- und Salpetersäure nicht oder kaum löslich ist.

6. Eine Lösung von einem Theil *Kupfervitriol* und zwei und ein halb Theilen *Eisenvitriol* fällt aus den wässrigen neutralen Lösungen der Jodmetalle Kupferjodür (Cu_2J) in Gestalt eines schmutzig-weißen Niederschlages. Zusatz von etwas Ammon begünstigt die vollständige Ausfällung des Jods. Chlor- und Bromverbindungen werden durch das genannte Reagens nicht niedergeschlagen. Anstatt desselben kann man sich auch des Kupfervitriols allein bedienen, indem man nach dessen Zufügen so viel schweflige Säure zusetzt, dass die durch ausgeschiedenes Jod braune Flüssigkeit eben entfärbt wird.

7. Reine, von salpetriger Säure freie *Salpetersäure* zersetzt Jodwasserstoffsäure oder Jodmetalle nur, wenn sie in concentrirtem Zustande, namentlich in der Hitze, einwirkt. *Salpetrige Säure* oder *Untersalpetersäure* dagegen zersetzen die genannten Jodverbindungen überaus leicht, selbst wenn dieselben in den verdünntesten Lösungen enthalten sind. Farblose Lösungen von Jodmetallen färben sich daher sofort braunroth, wenn man etwas rothe rauchende Salpetersäure, oder eine Mischung derselben mit concentrirter Schwefelsäure, oder besser eine Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat, oder salpetrigsaures Kali und etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zufügt. Sind die Lösungen irgend concentrirt, so scheidet sich das Jod in schwarzen Blättchen ab, während Joddampf und Stickoxyd entweichen.

8. Da die blaue Färbung der Jodstärke noch bei weit grösserer Verdünnung sichtbar ist, als die gelbe der Lösung des Jods in Wasser, so steigert sich die Empfindlichkeit der Reaction bedeutend, wenn man die auf Jod zu prüfende Flüssigkeit erst mit etwas dünnem, ziemlich klarem *Stärkekleister* versetzt, dann einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zusetzt, so dass die Flüssigkeit stark sauer wird, endlich eines der in 7. genannten Präparate zufügt. Von der Auflösung der Untersalpetersäure in Schwefelsäure bedarf es nur eines mit einem Glasstabe hinzugebrachten Tropfens, um die Reaction aufs Deutlichste hervorzurufen, daher ich dieses Reagens mit Otto, der es zuerst vorgeschlagen hat, sehr empfehlen kann; von rother rauchender Salpetersäure muss mehr zugesetzt werden, um die Reaction zum höchsten Grad der Intensität zu bringen, daher sie für die Nachweisung sehr geringer Jodmengen sich nicht gut eignet. — Eine ausgezeichnet empfindliche Reaction gewährt auch das salpetrigsaure Kali. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure bis zur entschieden sauren Reaction, und fügt dann einen oder zwei Tropfen einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali zu. — Bei sehr geringen Jodmengen färbt sich die Flüssigkeit nicht blau, sondern röthlich. — Ein Ueberschuss der salpetrige oder Untersalpeter-Säure enthaltenden Flüssigkeiten beeinträchtigt die Reaction nicht wesentlich. — Da die Jodstärke mit heissem Wasser eine farblose Lösung liefert, so müssen die Flüssigkeiten nothwendig kalt sein. Je kälter sie sind, um so empfindlicher ist die Reaction. Kommt es darauf an, den höchsten Grad der Empfindlichkeit zu erreichen, so kühle man mit Eis ab, lasse die Stärke sich absetzen und beobachte dann, indem man das Proberöhrchen auf weisses Papier stellt (vergl. auch unten: Zusammenstellung und Bemerkungen, §. 157).

9. *Chlorgas* und *Chlorwasser* machen das Jod in seinen Verbindungen ebenfalls frei, ein Ueberschuss von Chlor aber bindet es wieder zu farblosem Chlorjod. Daher färbt sich eine verdünnte Lösung eines Jodmetalles, welcher man Stärkekleister zugefügt hat, auf Zusatz von wenig Chlorwasser sofort blau, entfärbt sich aber wieder, wenn man mehr Chlorwasser zufügt. Da es somit, namentlich bei sehr kleinen Jodmengen,

schwierig ist, die Grenze nicht zu überschreiten, so empfiehlt sich das Chlorwasser zur Nachweisung sehr kleiner Jodmengen weniger.

10. Versetzt man eine Jodwasserstoff oder ein Jodmetall enthaltende Lösung mit *Chloroform* oder *Schwefelkohlenstoff*, so dass ein paar Tropfen ungelöst bleiben, fügt ein Jod in Freiheit setzendes Mittel (einen Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat, — Salzsäure und salpetrigsaures Kali, — Chlorwasser oder dergleichen) zu, schüttelt tüchtig und lässt dann ruhig stehen, so scheidet sich am Boden das Chloroform oder der Schwefelkohlenstoff ab, durch das aufgenommene Jod dunkler oder heller violett-roth gefärbt. (Ebenfalls überaus empfindliche Reaction.) Schüttelt man eine freies Jod enthaltende Lösung mit Aether, so färbt sich derselbe rothbraun oder gelb. (Jod färbt den Aether viel intensiver als eine gleiche Menge Brom.)

11. Erhitzt man Jodmetalle mit *concentrirter Schwefelsäure*, mit *Schwefelsäure* und *Braunstein* oder mit *Schwefelsäure* und *chromsaurem Kali*, so scheidet sich Jod ab, an der Farbe seines Dampfes, bei kleinen Mengen besser durch dessen Einwirkung auf ein mit Stärkekleister bestrichenen Papierstreifen, zu erkennen.

12. Beim Schmelzen mit *kohlensaurem Natron-Kali* verhalten sich die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Jodmetalle wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

13. Eine mit *Kupferoxyd* gesättigte *Phosphorsalzperle*, mit einer Jod enthaltenden Substanz versetzt und in der inneren Löthrohrflamme geglüht, färbt die Flamme intensiv grün. — In Betreff des Jodkupfer-Spectrums vergl. §. 157.

§. 155.

d. Cyanwasserstoffsäure (HCy).

1. Das Cyan ist ein farbloses, eigenthümlich und durchdringend riechendes, mit carmoisinrother Flamme brennendes, in Wasser ziemlich lösliches Gas.

2. Die Cyanwasserstoffsäure ist eine farblose, flüchtige, brennbare, den bitteren Mandeln entfernt ähnlich riechende, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare, im reinen Zustande sich bald zersetzende, höchst giftige Flüssigkeit.

3. Von den Cyanmetallen sind die mit alkalischem und alkalisch erdigem Radical in Wasser löslich; die Lösungen riechen nach Blausäure. Sie werden von Säuren, selbst von Kohlensäure, leicht zerlegt. Cyankalium und Cyannatrium schmelzen, bei Luftabschluss geglüht, ohne Zersetzung; beim Schmelzen mit Blei-, Kupfer-, Antimon-, Zinn-Oxyd und vielen anderen Oxyden reduciren sie dieselben und gehen selbst in cyansaure Salze über. Von den Cyanverbindungen, welche schwere Metalle enthalten, sind nur wenige in Wasser löslich; alle werden beim Glühen zersetzt. Sie zerfallen dabei entweder, wie die Cyanverbindungen der

edlen Metalle, in Cyangas und Metall, oder, wie die der anderen schweren Metalle, in Stickgas und Kohlenmetall. Viele Verbindungen des Cyans mit schweren Metallen werden von verdünnten Sauerstoffsäuren nicht, von concentrirter Salpetersäure schwierig zersetzt. Durch Erhitzen und Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure werden alle Cyanmetalle zersetzt, Salzsäure zerlegt einige, Schwefelwasserstoff viele.

4. Die Cyanmetalle haben grosse Neigung, sich mit einander zu verbinden, daher lösen sich die meisten Cyanverbindungen der schweren Metalle in Cyankalium auf. Die so entstehenden Verbindungen sind entweder:

- a. wirkliche Doppelsalze, Verbindungen zweiter Ordnung, z. B. $\text{KCy} + \text{NiCy}$. Aus deren Lösungen scheiden Säuren, indem sie das Cyankalium zersetzen, die damit verbunden gewesenen Cyanmetalle ab. — Oder sie sind
- b. einfache Haloidsalze, Verbindungen erster Ordnung, in denen ein Metall, z. B. Kalium, verbunden ist mit einem aus Cyan und einem anderen Metall (Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom) bestehenden zusammengesetzten Radical. Verbindungen dieser Art sind das gelbe und rothe Blutlaugensalz, $\text{K}_2\text{Cy}_3\text{Fe}$ oder K_2Cfy und $\text{K}_3\text{Cy}_6\text{Fe}_2$ oder K_3Cfdy , das Kobaltidecyankalium, $\text{K}_3\text{Cy}_6\text{Co}_2$, u. s. w. Verdünnte Säuren scheiden aus ihren Lösungen in der Kälte keine Cyanmetalle ab. Ersetzt man das Kalium durch Wasserstoff, so entstehen eigene, mit der Cyanwasserstoffsäure nicht zu verwechselnde Wasserstoffsäuren.

Im Folgenden sollen zuerst die Reactionen der Cyanwasserstoffsäure und der einfachen Cyanverbindungen, sodann die der Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure besprochen werden.

5. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den Lösungen der freien Blausäure und der Cyanalkalimetalle weisse, in Cyankalium leicht, in Ammon etwas schwierig, in verdünnter Salpetersäure nicht lösliche Niederschläge von Cyansilber (AgCy), welche beim Glühen zerlegt werden und metallisches Silber nebst etwas Paracyansilber zurücklassen.

6. Setzt man zu einer Lösung von freier Blausäure *Eisenvitriollösung*, der man einen Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt hat, so entsteht keine Veränderung, fügt man aber einige Tropfen *Kali-* oder *Natronlauge* zu, so bildet sich ein blaugrüner Niederschlag, ein Gemenge von Berlinerblau (Fe_4Cfy_3) und Eisenoxyduloxydhydrat. Setzt man jetzt — am besten nach gelindem Erwärmen — Salzsäure zu, so löst sich das letztere, während das Berlinerblau ungelöst bleibt. Bei sehr geringen Mengen erscheint die Flüssigkeit nach Zusatz der Salzsäure grün und erst nach längerem Stehen setzt sich daraus ein geringer blauer Niederschlag ab. — Aehnliche und im Endresultate gleiche Erscheinungen treten ein, wenn eine schwefelsaures Eisenoxyd oder Eisenchlorid enthaltende Eisenvitriollösung zur Auflösung eines Cyanalkalimetalles gesetzt und dann Salzsäure zugefügt wird.

7. Vermischt man eine etwas Blausäure oder Cyanalkalimetall enthaltende Flüssigkeit mit so viel gelbem Schwefelammonium, dass die Flüssigkeit gelblich erscheint, sowie mit etwas Ammon, und erwärmt, nöthigenfalls unter Erneuerung des Wassers, in einem Porzellanschälchen, bis die Mischung farblos geworden und das überschüssige Schwefelammonium verflüchtigt oder zersetzt ist, so enthält sie nunmehr Schwefelcyanammonium und wird, nach dem Ansäuern mit Salzsäure (wobei Schwefelwasserstoff sich nicht entwickeln darf) bei Zusatz von Eisenchlorid blutroth (v. Liebig). Diese Reaction ist überaus empfindlich. Folgendes Schema versinnlicht den Uebergang der Blausäure in Schwefelcyanammonium: $\text{NH}_4\text{S}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O}) + 2\text{HCy} = 2(\text{NH}_4, \text{CyS}_2) + \text{NH}_4\text{S} + 2\text{HO}$. Ist ein essigsaures Salz zugegen, so tritt die Reaction erst bei Zusatz von mehr Salzsäure ein. — Will man das Cyan in unlöslichen Verbindungen durch Ueberführung in Eisenrhodanid entdecken, so schmelzt man unterschweifligsaures Natron am Oehr eines Platindrahtes, bis das Krystallwasser entwichen ist und die Masse sich aufbläht, bringt dann eine kleine Probe der Substanz hinzu, erhitzt kurze Zeit in der Flamme, entfernt, sobald der Schwefel zu brennen anfängt, und taucht die am Oehr befindliche Masse in einige Tropfen Eisenchlorid, die man mit etwas Salzsäure versetzt hat. War in der Probe Cyan gewesen, so entsteht jetzt die blutrothe Färbung des Eisenrhodanids, welche beim Stehen nicht verschwindet. Erhitzt man die Probe zu lange, so misslingt die Reaction, weil alsdann das gebildete Rhodannatrium wieder zerstört wird. Diese Methode ist namentlich geeignet, Cyansilber von Chlor-, Brom- oder Jodsilber zu unterscheiden (A. Fröhde).

8. In dem Cyanquecksilber lässt sich das Cyan durch die bisher angegebenen Methoden nicht entdecken. Um es darin aufzufinden, versetzt man seine Lösung mit Schwefelwasserstoff; man erhält hierdurch einen Niederschlag von Schwefelquecksilber, in Lösung aber freie Blausäure. — Festes Cyanquecksilber wird am leichtesten erkannt, wenn man es in einer Glasröhre erhitzt (vergl. 3).

Anhang zur Cyanwasserstoffsäure.

a. Ferrocyanwasserstoffsäure (H_2Cfy). Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist in Wasser löslich, die Ferrocyanmetalle sind theils in Wasser löslich, wie die, welche Metalle der Alkalien und alkalischen Erden enthalten, grösserentheils aber unlöslich. Alle werden beim Glühen zersetzt; waren sie nicht vollständig entwässert, so entweicht Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak, anderenfalls Stickgas und zuweilen Cyan. In der wässerigen Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure oder der Ferrocyanmetalle erzeugt *Eisenchlorid* einen blauen Niederschlag von Eisenferrocyanid (Fe_4Cfy_3), *schwefelsaures Kupferoxyd* einen braunrothen von Kupferferrocyanid (Cu_2Cfy), *salpetersaures Silberoxyd* fällt Silberferrocyanid (Ag_2Cfy), als weissen, in Salpetersäure und in Ammon

nicht löslichen, in Cyankalium löslichen Niederschlag. Vermischt man eine nicht zu verdünnte Lösung eines Ferrocyanalkalimetall mit *Salzsäure* und überschichtet die Flüssigkeit mit *Aether*, so scheidet sich an der Berührungsstelle Ferrocyanwasserstoffsäure krystallinisch aus. — Unlösliche Ferrocyanmetalle werden beim Kochen mit Natronlauge unter Abscheidung der Oxyde, sofern diese nicht in Natronlauge löslich sind, und Bildung von Ferrocyanatrium zerlegt. — Erhitzt man Ferrocyanmetalle mit einer Mischung von 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser bis zur Verjagung der freien Säure, so werden sie zersetzt und das Cyan als Cyanwasserstoff ausgetrieben; die Metalle bleiben als schwefelsaure Salze zurück. — Beim Eintragen in schmelzenden Salpeter bildet sich aus dem Cyan Kohlensäure und Stickgas, die Metalle erhält man als Oxyde in der Schmelze.

b. Ferridcyanwasserstoffsäure (H_3Cfdy). Die Ferridcyanwasserstoffsäure und viele Ferridcyanmetalle sind in Wasser löslich; alle Ferridcyanmetalle zersetzen sich beim Glühen in ähnlicher Art wie die Ferrocyanverbindungen. In den wässerigen Lösungen der Ferridcyanwasserstoffsäure und ihrer Salze bewirkt *Eisenchlorid* keinen blauen Niederschlag, *schwefelsaures Eisenoxydul* dagegen einen blauen von Eisenferridcyanür ($3Fe, Cfdy$), *schwefelsaures Kupferoxyd* einen gelbgrünen, in Salzsäure unlöslichen von Kupferferridcyanid ($3Cu, Cfdy$), *salpetersaures Silberoxyd* einen orangefarbenen, in Salpetersäure nicht, in Ammon und in Cyankalium leicht löslichen von Silberferridcyanid ($3Ag, Cfdy$). Die unlöslichen Ferridcyanmetalle werden beim Kochen mit Natronlauge zerlegt. In der von den abgeschiedenen Metalloxyden abfiltrirten Flüssigkeit findet man entweder nur Ferridcyanatrium, oder ein Gemenge von Ferro- mit Ferridcyanatrium. Beim Erhitzen mit einer Mischung von 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser wie beim Schmelzen mit Salpeter werden die Ferridcyanmetalle ebenso zerlegt wie die Ferrocyanmetalle.

§. 156.

e. Schwefelwasserstoffsäure (HS).

1. Der Schwefel ist ein fester, spröder, zerreiblicher, geschmackloser, in Wasser unlöslicher Körper. Er stellt bald gelbe oder bräunliche Krystalle oder so gefärbte krystallinische Massen, bald ein gelbes oder auch gelb- oder graulich-weisses Pulver dar. Bei mässigem Erhitzen schmilzt er, bei stärkerem verwandelt er sich in braungelben Dampf, welcher sich in kalter Luft zu gelbem Pulver, an den Gefässwänden zu Tropfen verdichtet. An der Luft erhitzt, verbrennt er mit bläulicher Flamme zu schwefliger Säure, die sich durch ihren erstickenden Geruch sogleich zu erkennen gibt. Concentrirte Salpetersäure, Königswasser und eine Mischung von chloresurem Kali und Salzsäure lösen den Schwefel bei mässigem Erhitzen allmählich, indem sie ihn zu Schwefelsäure oxy-

diren, kochende Natronlauge löst ihn zu einer gelben, Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron enthaltenden Flüssigkeit, in kaltem, wässrigem Ammon ist er unlöslich, in erwärmtem löst er sich etwas. Schwefelkohlenstoff löst den Schwefel in seiner gewöhnlichen Modification leicht, doch gibt es auch eine in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification.

2. Der Schwefelwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses, brennbares, durch seinen Geruch nach faulen Eiern leicht erkennbares, in Wasser lösliches, Lackmus vorübergehend röthendes Gas.

3. Von den Schwefelmetallen sind nur die alkalischen und alkalisch erdigen in Wasser löslich. Dieselben werden, ebenso wie auch Schwefeleisen, Schwefelmangan und Schwefelzink, von verdünnten Mineralsäuren, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, welches an seinem Geruche und an seiner Wirkung auf Bleilösung (siehe 4.) leicht erkannt wird, zersetzt. War die Schwefelverbindung eine höhere, so scheidet sich gleichzeitig ein weisser Niederschlag von fein zertheiltem Schwefel aus, der sich durch sein Verhalten beim Erhitzen von anderen Niederschlägen leicht unterscheiden lässt. Die Schwefelmetalle der fünften und sechsten Gruppe werden zum Theil von kochender concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, zum Theil nicht von Salzsäure, wohl aber von concentrirter kochender Salpetersäure gelöst. Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber, Gold und Platin widerstehen beiden Säuren, lösen sich aber in erhitztem Königswasser. Bei den Lösungen der Schwefelmetalle in Salpetersäure und Königswasser wird Schwefelsäure gebildet und meistens ausserdem Schwefel abgeschieden. Beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre liefern manche Schwefelmetalle — namentlich höher geschwefelte — ein Sublimat von Schwefel. Beim Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron werden alle Schwefelmetalle zersetzt. Den Schwefel findet man im Wasserauszug der Schmelze als schwefelsaures Alkali.

4. Kommt Schwefelwasserstoff in Lösung oder in Gasform mit *salpetersaurem Silberoxyd* oder *essigsurem Bleioxyd* zusammen, so entstehen schwarze Niederschläge von Schwefelsilber oder Schwefelblei. Genügt daher der Geruch nicht zur Entdeckung des Schwefelwasserstoffs, so kann man sich durch diese Reagentien aufs Sicherste von seiner Anwesenheit überzeugen. Ist er in Gasform, so bringt man in die zu prüfende Luft ein mit Bleizuckerlösung und ein wenig Ammon befeuchtetes Papierstreifen, welches die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs zu erkennen gibt, indem es sich mit einem braunschwarzen, glänzenden Häutchen von Schwefelblei bedeckt. — Soll eine Spur Schwefelalkalimetall neben freiem oder kohlensaurem Alkali nachgewiesen werden, so mischt man die Flüssigkeit am besten mit einer Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge, welche man bereitet, indem man Bleizuckerlösung mit Natronlauge versetzt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat.

5. Versetzt man eine Schwefelwasserstoff oder ein alkalisches Schwefelmetall enthaltende Flüssigkeit mit Natronlauge, dann mit Nitroprussidnatrium*), so färbt sich die Flüssigkeit schön rothviolett. — Die Reaction ist sehr empfindlich, wird aber hierin von einer Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge doch noch übertroffen.

6. Werden Schwefelmetalle in der äusseren *Löthrohrflamme* erhitzt, so verbrennt der Schwefel darin mit blauer Flamme und unter Verbreitung des bekannten Geruches der schwefligen Säure. Erhitzt man sie in einer an beiden Seiten offenen, schief gehaltenen Glasröhre, in deren oberen Theil man ein feuchtes blaues Lackmuspapier geschoben hat, so wird dies durch die entweichende schweflige Säure geröthet.

7. Kocht man ein fein geriebenes Schwefelmetall in einem Porzellanschälchen mit Kalilauge und erhitzt bis zum anfangenden Schmelzen des Kalihydrats, oder schmelzt man die Probe mit Kalihydrat im Platinlöffel, löst dann in wenig Wasser auf, bringt ein Stückchen blankes Silber (eine blank gescheuerte Münze) hinein und erwärmt, so wird diese (durch Schwefelsilber) braunschwarz. Das Silber kann man durch Reiben mit Leder und gebranntem Kalk wieder blank machen (v. Kobell).

8. Mengt man in einem kleinen Cylinder oder weithalsigen Kölbchen das Pulver eines durch Salzsäure nicht oder nur schwierig zersetzbaren Schwefelmetalles mit dem gleichen Volum fein zertheilten schwefelfreien Eisens (*ferrum alcoholisatum* der Apotheken) und übergiesst einige Linien hoch mit mässig verdünnter Salzsäure (auf 1 Volum concentrirte Säure 1 Volum Wasser), so entweicht mit dem Wasserstoff Schwefelwasserstoff, den man leicht erkennt, wenn man mittelst eines lose aufgesetzten Korkes ein mit Bleizuckerlösung getränktes und wieder getrocknetes Papierstreifchen so einklemmt, dass es unter dem Korce nach dessen ganzer Breite liegt und an beiden Seiten hervorragt. — Realgar, Operment und Molybdänit geben die Reaction nicht (v. Kobell).

§. 157.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den Säuren der ersten Gruppe werden die meisten durch salpetersaures Silberoxyd ebenfalls gefällt. Diese Niederschläge können jedoch mit den Silberverbindungen, welche die Säuren der zweiten Gruppe bilden, nicht verwechselt werden, da jene in verdünnter Salpetersäure löslich, diese darin unlöslich sind. — Die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffs verhindert die Prüfung auf die anderen Säuren der zweiten Gruppe mehr oder weniger; es muss daher jener, im Falle er zugegen ist, erst entfernt werden, bevor man die Prüfung auf die übrigen Säuren vornehmen kann. Es geschieht diese Entfernung, wenn der Schwefelwasserstoff im freien Zustande zugegen ist, durch

*) Ich habe das Nitroprussidnatrium nicht unter den Reagentien aufgeführt, da es entbehrt werden kann.

blosses Aufkochen, wenn er an ein Alkali gebunden ist, durch Zusatz eines Metallsalzes, welches die anderen Säuren nicht oder nicht aus saurer Lösung fällt. — Jod- und Cyanwasserstoffsäure können, auch bei Anwesenheit der Chlor- und Bromwasserstoffsäure, durch die ebenso empfindlichen als charakteristischen Reactionen mit Amylum, unter Zusatz einer salpetrige Säure enthaltenden Flüssigkeit, und mit Eisenoxyduloxydlösung erkannt werden. — Die Erkennung des Chlors und Broms aber ist bei Anwesenheit von Jod und Cyan mehr oder minder schwierig. Es müssen daher diese letzteren, wenn sie zugegen sind, abgeschieden oder unschädlich gemacht werden, bevor man auf Chlor und Brom prüfen kann. Die Abscheidung des Cyans gelingt leicht, wenn man die gesammten Silberverbindungen glüht. Cyansilber wird zersetzt, Chlor-, Brom- und Jodsilber erleiden keine Zerlegung. Schmelzt man daher den geglühten Rückstand mit kohlensaurem Natron-Kali und kocht mit Wasser aus, so erhält man Chlor-, Brom- und Jod-Alkalimetall in Lösung. Auch durch Zink lassen sich die geschmolzenen Silberverbindungen leicht zerlegen. Man übergießt sie zu dem Behufe mit Wasser, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure und ein Körnchen Zink hinzu, lässt längere Zeit stehen und filtrirt die entstandene Chlor-, Brom- oder Jod-Zinklösung von dem ausgeschiedenen metallischen Silber ab.

Die Abscheidung des Jods von Chlor und Brom lässt sich durch Behandlung der Silberverbindungen mit Ammon, genauer durch Fällung als Kupferjodür bewerkstelligen. Von Brom allein scheidet man es am genauesten durch Palladiumchlorür, welches nur das Jod fällt; von Chlor lässt sich das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul trennen.

Um Brom neben Jod und Chlor zu entdecken, kann man einfach also operiren. Man versetzt die Flüssigkeit mit ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure, dann mit Stärkekleister und fügt ein wenig rothe rauchende Salpetersäure, besser noch eine Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure zu. Die Jodreaction tritt sofort ein. Man fügt nun tropfenweise Chlorwasser zu, bis sie eben wieder verschwunden ist, dann noch ein wenig mehr, um auch das Brom in Freiheit zu setzen, welches nun durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff aufgenommen und erkannt wird. — Man kann das in Freiheit gesetzte Jod auch mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff aufnehmen und dann vorsichtig Chlorwasser zufügen; es nimmt alsdann die durch Jod bedingte violettrothe Färbung mehr und mehr ab, und sobald sie verschwunden, tritt die bräunlichgelbe Farbe, welche das Brom den genannten Lösungsmitteln mittheilt, hervor.

Chlormetalle entdeckt man neben Brom- (und Jod-) Metallen durch die Reaction mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

In Betreff der Jodamylum-Reaction mag hier noch bemerkt werden, dass Salze (Alaun, schwefelsaure Alkalien, schwefelsaure Magnesia etc.) die Empfindlichkeit der Reaction beeinträchtigen, und ferner, dass ausser den oben angeführten Mitteln, Jod in Freiheit zu setzen, noch viele

andere in Vorschlag gekommen sind und angewandt werden können, so Jodsäure oder jodsaures Alkali und Salzsäure (Liebig), Eisenchlorid und Schwefelsäure, Platinchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure (Hempel), übermangansaures Kali in schwach angesäuerter Lösung (Henry) etc. Hierzu bemerke ich Folgendes: Jodsäure muss mit grösster Vorsicht angewendet werden, weil a. bei Anwesenheit reducirender Körper aus dem Reagens Jod in Freiheit gesetzt wird, und weil b. ein Ueberschuss der Jodsäure die Reaction sogleich vernichtet. — Eisenchlorid unter Schwefelsäurezusatz wirkt bei ganz verdünnten Lösungen nicht sogleich, lässt man aber der Reaction Zeit, so tritt sie mit grösster Empfindlichkeit ein, ein Ueberschuss des Reagens bringt wenig Nachtheil. — Uebermangansaures Kali wirkt auch in den verdünntesten Lösungen sofort. Da aber eine durch sehr wenig Jodamylum gefärbte Flüssigkeit auch röthlich erscheint, so kann durch die blossе Färbung der Uebermangansäure Verwechselung eintreten. Man darf daher auch diese Reaction erst nach 6 oder 12 Stunden beurtheilen. — Dass man die Art des Operirens manigfach ändern kann, um die Amylumreaction recht empfindlich zu machen, versteht sich leicht. Wer sich für solche Modificationen interessirt, findet vieles Bemerkenswerthe in den Abhandlungen von Morin*) und von Hempel**).

Auch auf spectralanalytischem Wege lassen sich nach Al. Mitscherlich***) Chlor, Brom und Jod unterscheiden, denn die Spectren des Chlorkupfers, Bromkupfers und Jodkupfers, obgleich alle viele blaue und grüne Linien zeigen, weichen in der Lage und Stärke derselben von einander ab; auch lassen sich die drei Halogene neben einander erkennen, weil beim vorsichtigen Erhitzen von Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Kupferoxyd im Wasserstoffstrom die Wasserstoffflamme erst durch Chlorkupfer, dann durch Bromkupfer und endlich durch das am wenigsten flüchtige Jodkupfer gefärbt erscheint. Die Unterscheidung auf diesem Wege erfordert bei der Aehnlichkeit der Spectren grosse Uebung und scheint mir mehr wissenschaftlich interessant als praktisch wichtig, weshalb ich in Betreff der Einzelheiten auf die Originalabhandlung verweise.

§. 158.

Seltener vorkommende Säuren der zweiten Gruppe.

1. Salpetrige Säure (NO_2). Dieselbe stellt im freien Zustande bei gewöhnlicher Temperatur ein braunrothes Gas dar. Beim Zusammenkommen mit Wasser zerfällt es, wenigstens grösstentheils, in sich lösende Salpetersäure und Stickoxydgas, welches letztere, wenn die Wassermenge nicht sehr gross ist, zum Theil entweicht ($3\text{NO}_2 = \text{NO}_3 + 2\text{NO}$). Die salpetrigsauren Salze werden beim Glühen zersetzt, sie sind grösstentheils in Wasser löslich. Behandelt man sie oder ihre concentrirten Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich nicht

*) Journ. f. prakt. Chem. 78. 1. — **) Ann. d. Chem. u. Pharm. 107. 102. —

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 153.

salpetrigsaures Gas, sondern Stickoxydgas, indem gleichzeitig Salpetersäure entsteht. — In den Lösungen salpetrigsaurer Alkalien erzeugt *salpetersaures Silberoxyd* einen weissen, in sehr viel Wasser, besonders beim Erwärmen löslichen Niederschlag, *schwefelsaures Eisenoxydul* bei Zusatz von etwas Säure eine durch die Auflösung des Stickoxyds in der Eisenvitriollösung bedingte dunkel schwarzbraune Färbung, *Schwefelwasserstoff* bewirkt in Lösungen, welche salpetrige Säure enthalten, sofern etwaiges freies Alkali durch eine Säure abgestumpft wird, eine reichliche Schwefelausscheidung, während gleichzeitig salpetersaures Ammon entsteht. *Pyrogallussäure* färbt die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung salpetrigsaurer Salze bis zu grosser Verdünnung braun (Schönbein), bei Zusatz von *Cyankaliumlösung* zu salpetrigsaurem Alkali, dann von etwas neutraler *Chlorkaliumlösung* und wenig Essigsäure färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Nitrocyanokobaltkalium rosa-orangefarben (C. D. Braun); das empfindlichste Reagens auf salpetrige Säure aber ist mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung, namentlich bei Zusatz von Schwefelsäure (Price, Schönbein). Wasser, welches neben freier Schwefelsäure ein Hunderttausendtel salpetrigsaures Kali enthält, wird bei Zusatz des Reagens nach wenigen Secunden, und solches, welches ein Milliontel enthält, nach wenigen Minuten durch Jodamylum augenfällig blau. Man beachte, dass diese Reaction nur entscheidend ist, wenn keine sonstige Jodkalium zersetzende Substanz (Jodsäure, Eisenoxyd etc.) zugegen ist.

2. **Unterchlorige Säure** (ClO). Bei gewöhnlicher Temperatur tief gelbgrünes Gas von unangenehm, reizendem, dem Chlor ähnlichen Geruche, in Wasser löslich. Die verdünnte wässrige Lösung lässt sich destilliren. Die unterchlorigsauren Salze kommen in der Regel vereinigt mit Chlormetallen vor, so im Chlorkalk, der Javelle'schen Lauge u. s. w., die Lösungen derselben verändern sich beim Kochen. Aus dem unterchlorigsauren Salze entstehen — bei verdünnten Lösungen ohne, bei concentrirten unter Sauerstoffentwicklung — Chlormetall und chloresäures Salz. — Vermischt man die Lösung des Chlorkalks mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so entbindet sich Chlor, während bei Zusatz von wenig Salpetersäure unterchlorige Säure frei wird. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus Chlorkalklösung Chlorsilber (das vorübergehend sich bildende unterchlorigsaure Silberoxyd zerfällt sehr bald in Chlorsilber und chloresäures Silberoxyd $3(\text{AgO}, \text{ClO}) = \text{AgO}, \text{ClO}_2 + 2 \text{Ag Cl}$); *salpetersaures Bleioxyd* bewirkt einen anfangs weissen, allmählich orangerothen, endlich — durch Hyperoxydbildung — braunen Niederschlag, *Manganoxydsalze* geben braunschwarze Niederschläge von Hyperoxydhydrat. — Eine Auflösung von übermangansaurem Kali wird nicht entfärbt. *Lackmus-* und *Indigotinctur* werden schon von den alkalischen Lösungen etwas, weit energischer aber bei Zusatz einer Säure entfärbt. Färbt man eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure mit Indigotinctur blau und giesst unter gutem Umrühren eine Auflösung von Chlorkalk hinzu, so tritt die Entfärbung erst dann ein, wenn alle arsenige Säure in Arsensäure verwandelt ist.

3. **Chlorige Säure** (ClO_3). Gelbgrünes Gas von sehr unangenehm, eigenthümlichem Geruch, in Wasser löslich. Die Lösung ist höchst intensiv gelb gefärbt, selbst bei grosser Verdünnung. Die chlorigsauren Salze sind meist in Wasser löslich, die Lösungen zersetzen sich leicht, es bildet sich Chlormetall und chloresäures Salz. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt weisses, in viel Wasser lösliches chlorigsaures Silberoxyd; eine Auflösung von übermangansaurem Kali wird sofort zersetzt, es scheidet sich nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag ab; *Lackmus-* und *Indigotinctur* werden sogleich entfärbt, selbst wenn solche mit arseniger Säure im Ueberschuss versetzt sind. Vermischt man eine schwach angesäuerte, verdünnte Lösung eines *Eisenoxydsalzes* mit einer verdünnten Lösung von chloriger Säure, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend amethystfarben und nimmt erst nach einigen Secunden die gelbliche Färbung der Eisenoxydsalze an (Lenssen).

4. Unterphosphorige Säure (PO). Die concentrirte Lösung ist syrupdick und gleicht der der phosphorigen Säure (Seite 212), mit welcher sie auch darin übereinkommt, dass sie, bei Luftabschluss erhitzt, in Phosphorsäurehydrat und nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas zerfällt. Fast alle unterphosphorigsauren Salze sind in Wasser löslich, alle zerfallen beim Glühen in phosphorsaures Salz und, meist selbstentzündliches, Phosphorwasserstoffgas. *Chlorbaryum*, *Chlorcalcium* und *essigsaures Bleioxyd* fallen nicht (Unterschied von phosphoriger Säure), *salpetersaures Silberoxyd* liefert mit unterphosphorigsauren Salzen anfangs einen weissen Niederschlag von unterphosphorigsaurem Silberoxyd, welcher sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, unter Abscheidung von metallischem Silber schwärzt; aus überschüssigem *Quecksilberchlorid* fällt unterphosphorige Säure, in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher, Quecksilberchlorür. Mit *Zink* und *verdünnter Schwefelsäure* zusammengebracht, liefert die unterphosphorige Säure Phosphorwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas (vergl. phosphorige Säure Seite 212).

Dritte Gruppe der anorganischen Säuren.

Säuren, welche weder durch Baryt- noch durch Silbersalze gefällt werden: Salpetersäure, Chlorsäure, (Ueberchlorsäure).

§. 159.

a. Salpetersäure (NO_3).

1. Die wasserfreie Salpetersäure krystallisirt in sechseckigen Prismen. Sie schmilzt bei $29,5^\circ$ und kocht ungefähr bei 45°C . (Deville). Das Salpetersäurehydrat ist eine farblose, wenn es Untersalpetersäure enthält, rothe, sehr ätzende, organische Substanzen rasch zerstörende, stickstoffhaltige Materien hochgelb färbende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

2. Die neutralen Salze der Salpetersäure sind sämmtlich in Wasser löslich; in Wasser unlöslich sind nur einige basische salpetersaure Verbindungen. In starker Glühhitze werden alle salpetersauren Salze zersetzt. Die mit alkalischer Basis liefern anfangs Sauerstoffgas und gehen in salpetrigsaure Salze über, später Sauerstoffgas und Stickgas, die anderen Sauerstoff und salpetrige oder Untersalpetersäure.

3. Wirft man ein salpetersaures Salz auf *glühende Kohlen* oder bringt man Kohle oder einen organischen Körper, z. B. Papier, zu einem schmelzenden salpetersauren Salz, so entsteht eine Verpuffung, das heisst, die Kohle verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure mit lebhaftem Funkensprühen.

4. Mischt man ein salpetersaures Salz mit gepulvertem *Cyankalium* und erhitzt eine kleine Quantität des Gemenges auf Platinblech, so entsteht eine lebhafte, mit deutlicher Feuererscheinung und Knall verbundene Verpuffung. Diese Reaction lässt selbst sehr kleine Mengen salpetersaurer Salze erkennen.

5. Mengt man ein salpetersaures Salz mit *Kupferfeile* und erwärmt das Gemenge in einem Proberöhrchen mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Luft in dem Röhrchen gelbroth, indem sich das bei der Oxydation des Kupfers durch die Salpetersäure frei werdende Stickoxydgas mit dem Sauerstoff der Atmosphäre zu Untersalpetersäure vereinigt. Die Färbung ist am deutlichsten wahrnehmbar, wenn man der Länge nach durch das Röhrchen sieht.

6. Versetzt man die Auflösung eines salpetersauren Salzes mit dem gleichen Volumen concentrirter, von Salpetersäure und Untersalpetersäure freier *Schwefelsäure*, lässt erkalten und giesst alsdann eine concentrirte Lösung von *Eisenvitriol* darauf, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, so färbt sich die Berührungsschicht zuerst purpurfarben, später braun oder bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure röthlich. Mischt man die Flüssigkeiten, so entsteht eine bräunlich purpurrothe klare Flüssigkeit. — Die Salpetersäure wird nämlich von dem Eisenoxydul zersetzt, drei Fünftheile ihres Sauerstoffs treten zu dem Oxydul und verwandeln einen Theil desselben in Oxyd, das übrig bleibende Stickoxyd vereinigt sich mit dem noch nicht höher oxydirten Eisenoxydulsalz zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche sich in Wasser mit braunschwarzer Farbe löst. — Bei Anwesenheit von seleniger Säure tritt eine ähnliche Reaction ein, mischt man aber die Flüssigkeit und lässt sie stehen, so scheidet sich rothes Selen daraus ab (Wittstock).

7. Kocht man in einem Proberöhrchen etwas Salzsäure, fügt einen oder zwei Tropfen ganz verdünnte *schwefelsaure Indigolösung* zu und kocht nochmals, so bleibt die Flüssigkeit (sofern die Salzsäure chlorfrei war) blau. Setzt man jetzt zu der schwach hellblauen Lösung ein salpetersaures Salz, fest oder gelöst, und erhitzt wiederum zum Kochen, so entfärbt sich die Flüssigkeit durch Zerstörung des Indigblaues. — Höchst empfindliche Reaction. Man beachte jedoch, dass andere Oxydationsmittel, namentlich freies Chlor, ebenfalls Entfärbung bewirken.

8. Löst man etwas *Brucin* in reiner concentrirter Schwefelsäure und fügt ein wenig einer Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit zu, so färbt sich die Lösung sofort prächtig roth. Diese Reaction ist ungemein empfindlich.

9. Löst man 1 Thl. Phenol in 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, fügt 2 Thle. Wasser hinzu und bringt einen oder zwei Tropfen dieser Flüssigkeit zu einem festen salpetersauren Salz (z. B. dem Abdampfungsrückstande von einigen Tropfen eines ein salpetersaures Salz enthaltenden Brunnenwassers), so tritt in Folge der Bildung einer Nitroverbindung des Phenols eine röthlich braune Färbung ein, welche bei Zusatz von einem oder zwei Tropfen concentrirten Ammons durch Bildung nitrophenylsauren Ammons gelb, zuweilen aber auch erst vorübergehend grün wird. Sehr empfindliche Reaction (H. Sprengel).

10. Sehr kleine Mengen Salpetersäure lassen sich auch in der Art nachweisen, dass man die Salpetersäure zunächst zu salpetriger Säure

reducirt. Es kann dies auf nassem wie trockenem Wege geschehen; auf nassem, indem man die Lösung der Salpetersäure oder des salpetersauren Salzes mit feinzertheiltem Zink, am besten mit Zinkamalgam, einige Zeit erhitzt und dann abfiltrirt (Schönbein), — auf trockenem, indem man die zu prüfende Substanz mit reinem kohlensaurem Natron bei mässiger Hitze schmelzt, die erkaltete Masse mit Wasser auszieht und filtrirt. Bringt man nun das eine oder andere Filtrat mit Jodkaliumstärkekleister und verdünnter reiner Schwefelsäure zusammen, so bläut sich die Flüssigkeit durch Jodamylum, vergl. §. 158, 1.

§. 160.

b. Chlorsäure (ClO_5).

1. Die Chlorsäure ist in ihrer möglichst concentrirten Lösung eine farblose oder schwach gelbliche, öartige Flüssigkeit von schwachem, dem der Salpetersäure ähnlichen Geruche. Sie röthet Lackmus und bleicht es sodann. Im verdünnten Zustande ist sie farb- und geruchlos.

2. Die chlorsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich. Beim Glühen derselben entweicht ihr gesamnter Sauerstoff, Chlormetalle bleiben zurück.

3. Mit *Kohle* oder einem organischen Körper erhitzt, verpuffen die chlorsauren Salze und zwar mit weit grösserer Heftigkeit als die salpetersauren.

4. Mengt man ein chlorsaures Salz mit *Cyankalium* und erhitzt das Gemenge auf Platinblech, so entsteht eine auch bei sehr kleinen Mengen mit starkem Knall und Feuererscheinung verbundene Verpuffung. Man mache den Versuch nur mit ganz kleinen Mengen.

5. Färbt man die Lösung eines chlorsauren Salzes mit etwas schwefelsaurer *Indigolösung* hellblau, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure zu und tropft alsdann vorsichtig eine Auflösung von schwefligsaurem Natron ein, so verschwindet die Farbe des Indigos sogleich. — Die Ursache dieser eben so empfindlichen als charakteristischen Reaction ist die, dass die schweflige Säure der Chlorsäure Sauerstoff entzieht und somit Chlor oder eine niedrigere Oxydationsstufe desselben in Freiheit setzt, welche alsdann den Indigo entfärben.

6. Erwärmt man chlorsaure Salze mit mässig verdünnter *Salzsäure*, so setzen sich, am schnellsten beim Erwärmen, die Bestandtheile beider Säuren um, es bildet sich Wasser, Chlor und zweifach-chlorsaure chlorige Säure ($2\text{ClO}_5, \text{ClO}_3$). Das Proberöhrchen, in dem man den Versuch vornimmt, füllt sich dabei mit grüngelbem Gas von sehr unangenehmem, chlorähnlichem Geruch, die Salzsäure färbt sich grüngelb. Hat man die Salzsäure mit Indigolösung blau gefärbt, so wird, auch bei sehr geringen Mengen eines chlorsauren Salzes, das Indigblau sofort zerstört.

7. Bringt man in ein Uhrglas einige Tropfen *concentrirte Schwefelsäure* und fügt ein wenig chlorsaures Salz hinzu, so werden zwei Drittel

des Metalloxyds in schwefelsaures, ein Drittel in überchlorsaures Salz verwandelt; chlorsaure chlorige Säure wird frei und färbt die Schwefelsäure hochgelb. Ausserdem gibt sie sich auch durch ihren Geruch und die grünliche Farbe des Gases zu erkennen: $[3(\text{KO}, \text{ClO}_5) + 4(\text{HO}, \text{SO}_3) = 2(\text{KO}, \text{HO}, 2\text{SO}_3) + \text{KO}, \text{ClO}_7 + (\text{ClO}_5, \text{ClO}_3) + 2\text{HO}]$. Bei diesem Versuche muss Erwärmung vermieden und mit kleinen Mengen operirt werden, sonst erfolgt die Zersetzung leicht mit solcher Heftigkeit, dass eine Explosion entsteht.

§. 161.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den Reactionen, welche zur Erkennung der Salpetersäure angegeben worden sind, geben die mit Eisenvitriol und Schwefelsäure, die mit Kupferfeile und Schwefelsäure, die mit Brucin, die mit Phenol und auch die auf der Ueberführung in salpetrigsaures Salz beruhenden die sichersten Resultate; denn Verpuffung mit Kohle, Detonation mit Cyankalium, Entfärbung der Indigolösung erfolgt ja, wie angegeben worden, auch bei Anwesenheit von chlorsauren Verbindungen. Es haben diese letzteren Reactionen daher nur dann Werth, wenn keine Chlorsäure zugegen ist. Freie Salpetersäure erkennt man in einer Flüssigkeit, indem man sie in einem Porzellanschälchen im Wasserbade zur Trockne verdampft, nachdem man einige Federkielspäne hineingeworfen hat. Gelbfärbung derselben zeigt die Salpetersäure an (Runge). — Von der Gegenwart oder Abwesenheit der Chlorsäure überzeugt man sich, wenn andere Sauerstoffverbindungen des Chlors nicht vorhanden sind, am sichersten, wenn man die Probe unter Zusatz von kohlen-saurem Natron glüht und ihre Lösung alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd prüft. War ein chlorsaures Salz zugegen, so ist es beim Glühen zu Chlormetall geworden, und man erhält jetzt einen Niederschlag von Chlorsilber. Diese Prüfung ist jedoch nur dann so einfach, wenn gleichzeitig kein Chlormetall zugegen ist. Ist dies der Fall, so muss salpetersaures Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, zugesetzt und erst, nachdem dieser abfiltrirt ist, unter Zusatz reinen kohlen-sauren Natrons abgedampft und geglüht werden. In der Regel ist es jedoch nicht nothwendig, diesen umständlichen Weg einzuschlagen, indem schon die Reactionen mit concentrirter Schwefelsäure, sowie mit Indigo und schwefliger Säure, die Gegenwart der Chlorsäure mit völliger Sicherheit und zwar auch dann darthun lassen, wenn salpetersäure Salze zugegen sind. — Soll Salpetersäure neben einer grösseren Menge von Chlorsäure nachgewiesen werden, so versetzt man mit kohlen-saurem Natron im Ueberschuss, verdampft wenn nöthig, glüht den Rückstand mässig aber hinlänglich lange, so dass das chlorsaure Salz in Chlormetall übergeht, und prüft alsdann den Rückstand auf Salpetersäure, beziehungsweise salpetrige Säure.

§. 162.

Ueberschlorsäure (ClO_7). Die wasserfreie, reine Säure ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, auf Holzkohle getropft heftig explodirend, an der Luft dicke weisse Dämpfe bildend (Roscoe). Das Hydrat krystallisirt in Nadeln, die concentrirte wässerige Lösung ist schwer, ölig. Die verdünnte Lösung, destillirt, liefert erst Wasser, dann verdünnte, zuletzt concentrirte Säure. Alle ueberschlorsauren Salze sind in Wasser löslich, die meisten sind leicht löslich, alle werden beim Glühen zersetzt; die mit alkalischer Basis hinterlassen Chlormetalle unter Entwicklung von Sauerstoff. *Kalisalze* bewirken in nicht zu verdünnten Lösungen einen weissen, kryställinischen, in Wasser schwer, in Weingeist nicht löslichen Niederschlag von ueberschlorsaurem Kali (KO, ClO_7), *Baryt- und Silbersalze* werden nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt Ueberschlorsäure in der Kälte nicht, beim Erhitzen schwierig (Unterschied von Chlorsäure). Salzsäure, Salpetersäure und schweflige Säure zersetzen eine wässerige Lösung von Ueberschlorsäure oder ueberschlorsaurem Salz nicht, zuvor zugefügte Indigotinctur wird daher auch nicht entfärbt (Unterschied von allen übrigen Säuren des Chlors).

II. Organische Säuren.

Erste Gruppe.

Die Hydrate der Säuren der ersten Gruppe zerlegen sich beim Erhitzen ganz oder theilweise*), die Säuren werden beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt**), ihre Kalksalze sind in Wasser unlöslich oder schwer löslich, die Lösungen ihrer neutralen Alkalisalze werden durch Eisenchlorid nicht gefällt: Oxalsäure, Weinsteinsäure, (Traubensäure), Citronensäure, Aepfelsäure.

§. 163.

a. Oxalsäure.

Ihre Reactionen sind schon oben §. 145 angegeben worden.

b. Weinsteinsäure ($2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$).

1. Das Weinsteinsäurehydrat stellt farblose, luftbeständige, angenehm sauer schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle dar. Beim Erhitzen auf 100°C . verliert es kein Wasser, bei 170°C . schmilzt es, bei höherer Temperatur verkohlt es unter Verbreitung eines ganz eigenthümlichen, höchst charakteristischen Geruches, welcher dem des gebrannten Zuckers ähnlich ist. Die wässerige Lösung der Weinsteinsäure, sowie auch die fast aller weinsteinsauren Salze, lenkt die Polarisationssebene des Lichts zur Rechten ab. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure zerfällt die Weinsteinsäure in Oxalsäure, Essigsäure und Zuckersäure.

*) Oxalsäurehydrat, vorsichtig erhitzt, sublimirt zum Theil unzersetzt. —

**) Die Zersetzung der Oxalsäure durch kochende Salpetersäure in Kohlensäure und Wasser erfolgt nur langsam.

2. Von den weinsteinsäuren Salzen lösen sich die mit alkalischer Basis, sowie die, welche Metalloxyde der dritten und vierten Gruppe enthalten, in Wasser. Im Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft, scheidet die Lösung des weinsteinsäuren Eisenoxyds pulverförmiges basisches Salz ab. Alle in Wasser nicht löslichen Salze werden von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure aufgenommen. Beim Glühen werden die weinsteinsäuren Salze unter Abscheidung von Kohle zerlegt und verbreiten dabei denselben Geruch wie die freie Säure.

3. Setzt man zu einer Auflösung von Weinsteinsäure oder zu der eines weinsteinsäuren Alkalis eine nicht zu grosse Menge *Eisenoxyd*-, oder *Thonerde*-Lösung und dann Ammon oder Kali, so tritt keine Fällung von Eisenoxyd oder Thonerde ein, da die gebildeten weinsteinsäuren Doppelsalze von Alkalien keine Zersetzung erleiden. Auch die Fällung mehrerer anderer Oxyde durch Alkalien wird von Weinsteinsäure verhindert.

4. Freie Weinsteinsäure gibt, mit einem *Kalisalz*, am besten mit essigsäurem Kali, vermischt, einen schwer löslichen Niederschlag von saurem weinsteinsäurem Kali. Dasselbe findet statt, wenn man zu einem in Wasser gelösten neutralen weinsteinsäuren Salz essigsäures Kali und freie Essigsäure setzt. Das saure weinsteinsäure Kali löst sich leicht in Alkalien und Mineralsäuren; Weinsteinsäure und Essigsäure befördern seine Löslichkeit in Wasser nicht. Die Abscheidung des Weinsteinniederschlags wird durch Umschütteln oder Reiben der Gefässwände ausserordentlich befördert. Soll die Reaction empfindlich sein, so concentrirt man die Weinsteinsäurelösung stark. Zusatz eines gleichen Volums Alkohol steigert die Empfindlichkeit. — Bei Anwesenheit von Borsäure tritt die Reaction nur ein, wenn man statt essigsäuren Kalis Fluorkalium nimmt, hierdurch Fluorborkalium erzeugt und so der Bildung der leicht löslichen Verbindung von Borsäure, Weinsteinsäure und Kali vorbeugt (Barfoed).

5. *Chlorcalcium*, im Ueberschuss *) zugesetzt, fällt aus der Lösung neutraler weinsteinsäurer Salze weinsteinsäuren Kalk ($2\text{CaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8\text{aq.}$) als weissen Niederschlag. Bei Gegenwart von Ammonsalzen entsteht er erst nach einiger (oft erst nach längerer) Zeit; Schütteln oder Reiben der Gefässwände beschleunigt seine Abscheidung. Der Niederschlag ist oder wird wenigstens immer nach einiger Zeit krystallinisch, er löst sich in kalter, von Kohlensäure ziemlich freier und nicht zu verdünnter Kali- oder Natronlauge zur klaren Flüssigkeit auf. Wird dieselbe aber gekocht, so scheidet sich der gelöste weinsteinsäure Kalk in Gestalt eines gelatinösen Niederschlags aus. Beim Erkalten wird die Lösung wieder klar.

6. *Kalkwasser*, im Ueberschuss *) zugesetzt, erzeugt in den Lösungen neutraler weinsteinsäurer Salze, oder auch in der Lösung freier Weinsteinsäure, wenn es bis zur alkalischen Reaction zugesetzt wird, weisse,

*) Weinsteinsäures Kali oder Natron löst weinsteinsäuren Kalk (auch andere in Wasser unlösliche Salze, z. B. phosphorsauren Kalk, schwefelsauren Baryt etc.); es können daher die auf Ausscheidung weinsteinsäuren Kalks beruhenden Reactionen erst nach der Zersetzung der weinsteinsäuren Alkalien eintreten.

anfangs flockige, später krystallinisch werdende Niederschläge, welche, so lange sie noch flockig sind, sowohl von Weinsteinsäure, als auch von Salmiaklösung leicht und schnell aufgenommen werden. Aus diesen Lösungen scheidet sich der weinsteinsäure Kalk nach mehreren Stunden wieder in Form kleiner Krystalle an den Wänden des Gefässes ab.

7. *Gypslösung*, im Ueberschuss *) zugesetzt, erzeugt in einer Auflösung von Weinsteinsäure keinen Niederschlag, in der eines neutralen weinsteinsäuren Alkalis nach längerer Zeit einen geringen.

8. Uebergiesst man eine, wenn auch sehr geringe, Menge von weinsaurem Kalk mit Ammon, fügt ein kleines Stückchen krystallisiertes *salpetersaures Silberoxyd* hinzu und erhitzt langsam und allmählich, so überziehen sich die Wände des Röhrchens mit einem spiegelnden Ueberzug von metallischem Silber. Bei rascherem Erhitzen oder bei Anwendung von gelöstem salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich das reducirte Silber pulverig aus (Arthur Casselmann).

9. *Essigsaures Bleioxyd* fällt die Auflösung der Weinsteinsäure und ihrer Salze weiss. Der Niederschlag ($2\text{PbO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$) löst sich leicht in Salpetersäure und Ammon.

10. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt die freie Säure nicht, die neutralen Salze weiss. Der Niederschlag ($2\text{AgO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$) löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammon; beim Kochen wird er durch reducirtes Silber schwarz.

11. Erhitzt man Weinsteinsäurehydrat oder ein weinsteinsäures Salz mit *Schwefelsäurehydrat*, so tritt fast gleichzeitig mit der Gasentwicklung Bräunung der Schwefelsäure ein.

§. 164.

c. Citronensäure ($3\text{HO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$).

1. Die krystallisierte Citronensäure, wie sie durch Abkühlung ihrer Lösung erhalten wird, hat die Formel: $3\text{HO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 2\text{aq}$. Sie krystallisiert in farb- und geruchlosen, angenehm und stark sauer schmeckenden, wasserhellen Krystallen, löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und Weingeist, verwittert langsam an der Luft, verliert bei 100°C . ihr Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen schmilzt sie und verkohlt dann unter Ausstossung stechender, saurer Dämpfe, deren Geruch von dem der verkohlenden Weinsteinsäure leicht zu unterscheiden ist. — Beim Erhitzen mit wenig Salpetersäure liefert die Citronensäure Oxalsäure und Essigsäure, beim Erhitzen mit viel Salpetersäure nur Essigsäure.

2. Die citronensauren Salze mit alkalischer Basis sind sowohl im neutralen, als auch im sauren Zustande in Wasser leicht löslich; es wird daher Citronensäurelösung durch essigsaures Kali nicht gefällt. Auch die Verbindungen der Citronensäure mit den Metalloxyden, welche schwache Basen sind, z. B. mit Eisenoxyd, lösen sich leicht in Wasser.

*) Vergleiche die Anmerkung auf Seite 237.

Im Wasserbade zur Syrupdicke abgedampft, scheidet die Lösung des citronensauren Eisenoxyds kein festes Salz ab. Die citronensauren Salze verhindern, ebenso und aus demselben Grunde wie die weinsteinsäuren, die Fällung des Eisenoxyds, der Thonerde u. s. w. durch Alkalien.

3. *Chlorcalcium* bewirkt in der Lösung der Citronensäure weder so, noch beim Kochen einen Niederschlag. Sättigt man aber die concentrirte und mit überschüssigem *) Chlorcalcium versetzte Lösung der Citronensäure mit Kali oder Natron, so entsteht sogleich ein Niederschlag von neutralem citronensaurem Kalk ($3 \text{ CaO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11} + 4 \text{ aq.}$), der in Kali unlöslich ist, von Salmiaklösung aber leicht aufgenommen wird. Wird diese Salmiak enthaltende Lösung gekocht, so scheidet sich citronensaurer Kalk von derselben Zusammensetzung als weisser, krystallinischer, nunmehr aber in Salmiak nicht mehr löslicher Niederschlag ab. — Sättigt man eine mit überschüssigem *) Chlorcalcium vermischte Citronensäurelösung mit Ammon, so entsteht in der Kälte erst nach vielstündigem Stehen ein Niederschlag. Kocht man aber die klare Flüssigkeit, so scheidet sich plötzlich citronensaurer Kalk mit den eben angeführten Eigenschaften ab. — Erhitzt man citronensauren Kalk mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd, so erfolgt keine oder nur eine geringe Reduction des Silbersalzes.

4. *Kalkwasser*, im Ueberschuss *) zugesetzt, bewirkt in der Lösung der Citronensäure oder eines citronensauren Salzes in der Kälte keinen Niederschlag. Erhitzt man aber die Lösung mit einem ziemlichen Ueberschuss von heiss bereitetem Kalkwasser andauernd zum Kochen, so entsteht ein weisser Niederschlag von citronensaurem Kalk, der beim Erkalten wieder grösstentheils verschwindet.

5. Setzt man zu einer Lösung von Citronensäure *essigsäures Bleioxyd* im Ueberschuss, so entsteht ein weisser Niederschlag von citronensaurem Bleioxyd ($3 \text{ PbO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$), der sich — nach dem Auswaschen — in Ammon leicht löst.

6. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen neutraler citronensaurer Alkalien citronensaures Silberoxyd ($3 \text{ AgO}, \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{11}$) als weissen, flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt.

7. Erhitzt man Citronensäure oder eins ihrer Salze mit concentrirter *Schwefelsäure*, so entweicht am Anfange Kohlenoxydgas und Kohlensäure ohne gleichzeitige Schwärzung der Schwefelsäure; nach längerem Kochen jedoch wird die Lösung dunkel und es entweicht schweflige Säure.

*) Citronensaure Alkalien sind für viele in Wasser unlösliche Verbindungen (schwefelsauren Baryt, phosphorsauren und oxalsauren Kalk etc.) wirksame Lösungsmittel, daher gelingen die in 3. und 4. genannten, auf Ausscheidung citronensauren Kalks beruhenden Reactionen nur, wenn man so viel Chlorcalcium oder Kalk zufügt, dass alles anwesende citronensaure Alkali zersetzt wird.

§. 165.

d. Aepfelsäure ($2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8$).

1. Das Aepfelsäurehydrat krystallisirt schwierig in krystallinischen Krusten, welche an der Luft zerfließen und von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen werden. — Beim Erhitzen auf 150°C . geht das Aepfelsäurehydrat unter Abgabe von 2 Aeq. Wasser langsam in Fumarsäurehydrat ($2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$) über; beim Erhitzen auf 180°C . zerfällt es in Wasser, sich verflüchtigende Maleinsäure ($2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$) und zurückbleibende Fumarsäure ($2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$); steigt endlich die Temperatur über 200°C ., so verflüchtigt sich auch die Fumarsäure. Dieses Verhalten ist höchst charakteristisch. Nimmt man das Erhitzen in einem Löffelchen vor, so entwickeln sich unter Aufschäumen stechend saure Dämpfe; nimmt man es in einem Röhrchen vor, so verdichtet sich erst die Maleinsäure, später auch die Fumarsäure im kälteren Theile zu Krystallen. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert die Aepfelsäure unter Kohlensäureentwicklung leicht Oxalsäure.

2. Die Aepfelsäure bildet mit den meisten Basen in Wasser lösliche Salze. Das saure äpfelsaure Kali ist in Wasser nicht schwer löslich, es wird daher Aepfelsäurelösung durch essigsaures Kali nicht gefällt. Die Aepfelsäure verhindert, wie die Weinsteinssäure, die Fällung des Eisenoxys u. s. w. durch Alkalien.

3. *Chlorcalcium*, im Ueberschuss zugesetzt, bewirkt in der Lösung der freien Aepfelsäure keinen Niederschlag. Auch nach dem Sättigen mit Ammon oder Natron entsteht kein solcher. Kocht man aber, so scheidet er sich, wenn die Lösung ganz concentrirt ist, aus. Löst man den niedergefallenen äpfelsauren Kalk ($2\text{CaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8 + 6\text{aq.}$) in ganz wenig Salzsäure, setzt Ammon zu und kocht, so scheidet er sich wieder aus; löst man ihn aber in etwas mehr Salzsäure, so scheidet er sich, nach Zusatz von überschüssigem Ammon, auch bei längerem Kochen nicht aus. Alkohol fällt ihn aus einer solchen Lösung sogleich. Mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, bewirkt der äpfelsaure Kalk keine oder fast keine Abscheidung von Silber.

4. *Kalkwasser* schlägt weder die freie, noch die gebundene Aepfelsäure nieder. Auch beim Kochen bleibt die Flüssigkeit, sofern das Kalkwasser mit siedendem Wasser bereitet war, vollkommen klar.

5. *Essigsaures Bleioxyd* fällt aus der Lösung der Aepfelsäure und der äpfelsauren Salze äpfelsaures Bleioxyd ($2\text{PbO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8 + 6\text{aq.}$) als weissen Niederschlag. Die Fällung ist am vollständigsten, wenn man die Flüssigkeit durch Ammon neutral macht, indem der Niederschlag in freier Aepfelsäure und Essigsäure, wie auch in Ammon etwas löslich ist. Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, zum Kochen, so löst sich ein Theil, der Rest schmilzt und gleicht alsdann unter Wasser geschmolzenem Harz. Diese Reaction ist nur dann deutlich, wenn man das äpfelsaure Bleioxyd ziemlich rein hat; ist es mit anderen Blei-

salzen gemengt, setzt man z. B. Ammon zu, bis die Flüssigkeit alkalisch ist, so tritt sie nicht oder nur unvollkommen ein.

6. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen neutraler äpfelsaurer Alkalien äpfelsaures Silberoxyd als weissen, bei längerem Stehen oder beim Kochen ein wenig grau werdenden Niederschlag.

7. Wird Aepfelsäure mit concentrirter *Schwefelsäure* erhitzt, so entwickelt sich anfangs Kohlensäure und Kohlenoxydgas, dann wird die Flüssigkeit braun und schwarz, unter Entwicklung von schwefliger Säure.

§. 166.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den abgehandelten organischen Säuren ist die Oxalsäure dadurch charakterisirt, dass ihr Kalksalz aus seiner Lösung in Salzsäure sofort durch Ammon und auch durch essigsaures Natron gefällt wird, sowie dadurch, dass Gypslösung die freie Säure sogleich fällt. Die Weinsteinssäure zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit ihres sauren Kalisalzes, die Löslichkeit ihres Kalksalzes in kalter Natron- und Kalilauge, das Verhalten desselben zu Ammon und salpetersaurem Silberoxyd und den Geruch aus, den sie und ihre Salze beim Erhitzen verbreiten. Man entdeckt sie neben den anderen Säuren stets am sichersten mit Hülfe von essigsaurem Kali, beziehungsweise Fluorkalium (§. 163. 4.). Die Citronensäure wird am besten durch ihr Verhalten zu Kalkwasser oder zu Chlorealcium und Ammon bei Gegenwart von Salmiak erkannt, doch wird dabei stets die Abwesenheit oder die vorherige Abscheidung von Oxalsäure und Weinsteinssäure, sowie die Anwendung eines genügenden Ueberschusses von Kalkwasser oder Chlorealcium vorausgesetzt. Die Aepfelsäure wäre durch das Verhalten ihres Bleisalzes beim Erhitzen unter Wasser ganz gut gekennzeichnet, hätte diese Reaction grössere Empfindlichkeit und würde sie nicht so leicht durch die Anwesenheit anderer Säuren verhindert. Das sicherste Mittel, die Aepfelsäure zu erkennen, ist, sie durch Erhitzen in einer Glasröhre in Maleinsäure und Fumarsäure zu verwandeln; doch ist es hierzu erforderlich, reines Säurehydrat zu haben. Von der Citronensäure und Weinsteinssäure unterscheidet sich die Aepfelsäure auch dadurch, dass ihr Bleisalz in Ammon schwer löslich ist, während sich citronensaures und weinsteinsaures Bleioxyd mit grösster Leichtigkeit lösen. — Ist von den vier besprochenen Säuren nur eine in Lösung, so kann sie mit Kalkwasser leicht gefunden werden, denn Aepfelsäure wird gar nicht, Citronensäure erst beim Kochen, Weinsteinssäure und Oxalsäure schon in der Kälte gefällt; der durch Weinsteinssäure erzeugte Niederschlag löst sich bei Zusatz von Salmiak, der oxalsäure Kalk dagegen nicht. — Sind die vier Säuren zusammen in Lösung, so fällt man erst durch überschüssiges Chlorealcium und Ammon bei Gegenwart von Salmiak Oxalsäure und Wein-

steinsäure (der weinsteinsäure Kalk fällt unter diesen Verhältnissen erst nach längerer Zeit vollständig nieder, er lässt sich von oxalsäurem durch Behandlung mit Natronlauge trennen), sodann durch Kochen den citronensäuren Kalk, endlich durch Weingeist den äpfelsäuren. (Der durch Weingeist entstandene Kalkniederschlag kann niemals ohne Weiteres als äpfelsäurer Kalk betrachtet werden, denn auch schwefelsäurer Kalk und andere Kalksalze werden unter denselben Verhältnissen von Weingeist gefällt. Will man sich gegen Irrthum sicher stellen, so muss aus dem Kalksalz das Säurehydrat dargestellt werden. Man vollbringt dies, indem man den Kalkniederschlag in Essigsäure löst, Weingeist zufügt und, wenn nöthig, filtrirt. Das Filtrat fällt man mit essigsäurem Bleioxyd, neutralisirt mit Ammon, wäscht den Niederschlag aus, rührt ihn in Wasser, zerlegt durch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat zur Trockne.) — Soll wenig Citronen- oder Aepfelsäure neben viel Weinsteinsäure erkannt werden, so fälle man zunächst diese mit essigsäurem Kali unter Zusatz eines gleichen Volumens starken Alkohols. Im Filtrate lassen sich alsdann die anderen Säuren durch überschüssiges Chlorcalcium und Ammon vollständig niederschlagen, wenn man die Weingeistmenge noch etwas vermehrt.

§. 167.

Traubensäure ($2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$).

Die krystallisirte Traubensäure ist $2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 2\text{aq}$. Das Krystallwasser entweicht an der Luft langsam, bei 100°C . rasch (Unterschied von Weinsteinsäure). Zu Lösungsmitteln verhält sich die Traubensäure wie die Weinsteinsäure. — Die traubensäuren Salze zeigen ebenfalls ein dem der weinsteinsäuren sehr ähnliches Verhalten. In Wassergehalt, Form und Löslichkeit weichen jedoch manche von den entsprechenden weinsteinsäuren Salzen ab. Die wässerigen Lösungen der Traubensäure und ihrer Salze üben keine ablenkende Wirkung auf das polarisirte Licht. *Chlorcalcium* fällt aus den Lösungen der freien Säure wie ihrer Salze traubensäuren Kalk ($2\text{CaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8\text{aq}$) als weisses krystallinisches Pulver. Der Niederschlag wird aus seiner Lösung in Salzsäure durch Ammon sogleich oder doch sehr bald niedergeschlagen (Unterschied von Weinsteinsäure). Er löst sich in Kali- und Natronlauge und fällt beim Kochen nieder (Unterschied von Oxalsäure). *Kalkwasser* im Ueberschuss erzeugt sogleich einen weissen Niederschlag, der sich nicht in Salmiak löst (Unterschied von Weinsteinsäure). — *Gypslösung* bringt in einer Auflösung von Traubensäure sogleich keinen Niederschlag hervor (Unterschied von Oxalsäure), nach 10 bis 15 Minuten scheidet sich jedoch traubensäurer Kalk aus (Unterschied von Weinsteinsäure); in Auflösungen neutraler Salze entsteht der Niederschlag sogleich. — *Zn Kalisalzen* verhält sich die Traubensäure wie die Weinsteinsäure. Lässt man traubensäures Natron-Kali oder Natron-Ammon krystallisiren, so erhält man zwei Arten von Krystallen, welche sich wie Bild und Spiegelbild gleichen. Die einen enthalten gewöhnliche (rechts drehende) Weinsteinsäure, die anderen Antiweinsteinsäure, d. h. eine Säure, welche ganz mit der Weinsteinsäure übereinkommt, aber das polarisirte Licht links dreht. Löst man die zwei Arten von Krystallen wieder zusammen auf, so zeigt die Lösung wieder die Reactionen der Traubensäure.

Zweite Gruppe der organischen Säuren.

Die Hydrate der Säuren der zweiten Gruppe sind unverändert sublimirbar, sie werden beim Erhitzen mit Salpetersäure entweder nicht zersetzt (Bernsteinsäure), oder nur in Nitrosäure verwandelt (Benzoëssäure). Die Kalksalze sind in Wasser leicht löslich (Benzoëssäure) oder schwer löslich (Bernsteinsäure), die Lösungen der neutralen Alkalisalze werden durch Eisenchlorid gefällt: Bernsteinsäure, Benzoëssäure.

§. 168.

a. Bernsteinsäure ($2 \text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$).

1. Das Bernsteinsäurehydrat krystallisirt in farb- und geruchlosen, säulenförmigen oder auch tafelförmigen, in Wasser, Weingeist und Aether leicht, in Salpetersäure schwer löslichen Krystallen, welche geruchlos, von schwach saurem Geschmack und unter Zurücklassung von wenig Kohle flüchtig sind. Die officinelle, nach brenzlichem Oel riechende Säure hinterlässt einen etwas stärkeren kohligen Rückstand. Die Bernsteinsäure wird nicht zersetzt, wenn man sie mit Salpetersäure erhitzt, daher man sie durch halbstündiges Kochen damit, wobei etwa vorhandenes Bernsteinöl zerstört wird, leicht rein erhalten kann. Beim Sublimiren erhält man seidenglänzende Nadeln. Das Hydrat verliert dabei Wasser, so dass man nach mehrmaliger Sublimation zuletzt wasserfreie Säure erhält. An der Luft erhitzt, verbrennt die Bernsteinsäure mit blauer, nicht russender Flamme.

2. Die bernsteinsauren Salze werden beim Glühen zersetzt; die mit alkalischer oder alkalisch erdiger Base gehen dabei unter Kohleabscheidung in kohlen saure Verbindungen über. Von den bernsteinsauren Salzen sind die meisten in Wasser löslich.

3. Versetzt man eine neutrale Auflösung eines bernsteinsauren Alkalis mit *Chlorcalcium*, so entsteht kein Niederschlag; Alkohol bewirkt in der Lösung eine gelatinöse Fällung von bernsteinsaurem Kalk, die sich in Salmiaksolution leicht auflöst. Aus dieser Flüssigkeit schlägt mehr Alkohol den gelatinösen Niederschlag wieder nieder, — war sie aber sehr verdünnt, so entsteht anfangs keine Fällung, bald aber scheidet sich der bernsteinsaure Kalk ($2 \text{CaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6 + 6 \text{aq.}$) krystallinisch aus.

4. *Eisenchlorid* bewirkt in einer Auflösung von neutralem bernsteinsaurem Alkali einen bräunlich blossrothen, voluminösen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$), während ein Drittel der Bernsteinsäure frei wird und einen Theil des Niederschlages in Lösung hält, wenn man warm abfiltrirt. Der Niederschlag löst sich leicht in Mineralsäuren, von Ammon wird er zersetzt, indem sich ein sehr basisches bernsteinsaures Eisenoxyd von minder voluminöser Beschaffenheit

abscheidet, während der grösste Theil der Bernsteinsäure als bernsteinsaures Ammon gelöst wird.

5. *Essigsaures Bleioxyd* erzeugt, tropfenweise zur Auflösung freier Bernsteinsäure oder bernsteinsaurer Alkalien gesetzt, einen weissen amorphen Niederschlag, der sich in überschüssiger Bernsteinsäure, in bernsteinsaurem Alkali sowie in Bleizuckerlösung sofort wieder löst, bald aber aus diesen Lösungen krystallinisch niederfällt. Dieser Niederschlag, neutrales bernsteinsaures Bleioxyd ($2\text{PbO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$), löst sich in Wasser, Essigsäure, Bernsteinsäure und Bleizuckerlösung kaum, in Salpetersäure leicht, beim Behandeln mit Ammon geht er in ein basisches Salz ($6\text{PbO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$) über.

6. Versetzt man eine Mischung von *Weingeist*, *Ammon* und *Chlorbaryumlösung* mit freier oder gebundener Bernsteinsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt ($2\text{BaO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$).

§. 169.

b. Benzoësäure ($\text{HO}, \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$).

1. Das Benzoësäurehydrat stellt im reinen Zustande geruchlose, weisse Blättchen oder Nadeln, oder auch nur ein krystallinisches Pulver dar. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich dann vollständig, seine Dämpfe erzeugen ein ganz eigenthümliches Kratzen im Schlunde und reizen zum Husten; vorsichtig abgekühlt, verdichten sie sich zu glänzenden Nadeln. Entzündet brennen die Dämpfe der Säure mit leuchtender russender Flamme. Das gewöhnliche officinelle Benzoësäurehydrat riecht nach dem Benzoëharz und hinterlässt beim Erhitzen einen geringen kohligen Rückstand. Das Benzoësäurehydrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, von heissem Wasser und von Alkohol wird es ziemlich leicht aufgenommen. Eine gesättigte alkoholische Auflösung wird daher durch Wasser milchig getrübt.

2. Die benzoësauren Salze sind meistens in Wasser löslich, unlöslich sind nur diejenigen, welche schwache Basen, z. B. Eisenoxyd, enthalten. Die löslichen haben einen eigenthümlichen, reizenden Geschmack. Setzt man zu ihren concentrirten wässerigen Lösungen eine starke *Säure*, so wird die Benzoësäure in Freiheit gesetzt und scheidet sich als Hydrat in Gestalt eines blendend weissen, schwer löslichen Pulvers ab. Auf gleiche Weise wird die Benzoësäure aus ihren unlöslichen Salzen abgeschieden, wenn man diesen stärkere Säuren zusetzt, welche mit den Basen, an die die Benzoësäure gebunden war, lösliche Salze bilden.

3. *Eisenchlorid* fällt die Lösung freier Benzoësäure unvollständig, die eines neutralen benzoësauren Alkalis vollständig. Der Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd [$2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3(\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3) + 15\text{aq.}$] ist voluminös, fleischfarben, in Wasser unlöslich, wird beim Behandeln mit Ammon in ähnlicher Weise zersetzt wie das bernsteinsaure Eisenoxyd,

unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass er sich in wenig Salzsäure unter Abscheidung des grössten Theiles der Benzoësäure löst.

4. *Essigsaures Bleioxyd* schlägt freie Benzoësäure nicht, benzoësaure Salze mit alkalischer Basis aber flockig nieder. Der Niederschlag löst sich nicht in benzoësaurem Natron, wohl aber in einem Ueberschuss der Bleilösung.

5. Bringt man zu einer Mischung von *Weingeist*, *Ammon* und *Chlorbaryumlösung* oder *Chlorcalciumlösung* freie oder an ein Alkali gebundene Benzoësäure, so entsteht kein Niederschlag.

§. 170.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Bernstein- und Benzoësäure unterscheiden sich von einander durch die Farbe ihrer Eisenoxysalze, hauptsächlich aber dadurch, dass die Bernsteinsäure in Wasser leicht, die Benzoësäure dagegen schwer löslich ist, sowie auch durch ihr Verhalten zu Chlorbaryum, beziehungsweise Chlorcalcium und Alkohol. Die Bernsteinsäure ist meistens nicht vollkommen rein, daher sich ihre Anwesenheit oft durch den Geruch nach Bernsteinöl verräth.

Ein Erkennen beider Säuren neben einander wird, falls noch andere Säuren zugegen sind, bewerkstelligt, indem man mit Eisenchlorid fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammon erwärmt, filtrirt, die Lösung bis auf einen kleinen Rest einengt und theils mit Salzsäure, theils mit Chlorbaryum und Alkohol versetzt.

Die Bernstein- und Benzoësäure verhindern die Ausfällung des Eisenoxys, der Thonerde u. s. w. durch Alkalien nicht.

Dritte Gruppe der organischen Säuren.

Die Hydrate der Säuren lassen sich mit Wasser überdestilliren (das Milchsäurehydrat freilich nur schwierig), die Kalksalze sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen der neutralen Alkalisalze werden durch Eisenchlorid in der Kälte nicht gefällt: Essigsäure, Ameisensäure (Milchsäure, Propionsäure, Buttersäure).

§. 171.

a. Essigsäure ($\text{HO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$).

1. Das Hydrat der Essigsäure stellt durchsichtige, blättrige Krystalle dar, welche bei $+ 17^\circ \text{C.}$ zu einer farblosen, eigenthümlich durchdringend riechenden, höchst sauer schmeckenden Flüssigkeit schmelzen. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen vollständig in stechend riechen-

den, entzündbaren, mit blauer Flamme brennenden Dämpfen. Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Solche Mischungen sind es, die man schlechthin Essigsäure nennt. Das Essigsäurehydrat löst sich auch in Weingeist.

2. Die essigsäuren Salze werden beim Glühen zerlegt. Unter den Zersetzungsproducten findet sich meistens Essigsäurehydrat, fast immer Aceton ($C_6H_6O_2$). Die mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis verwandeln sich dabei in kohlensaure Salze. Von denen mit metallischer Basis lassen manche Metall, andere Oxyd zurück. Die Rückstände sind meist kohlehaltig. Fast alle essigsäuren Salze werden von Wasser und Weingeist aufgenommen; die meisten sind in Wasser leicht löslich, schwer löslich sind nur einige wenige. — Erhitzt man essigsäure Salze mit verdünnter Schwefelsäure in einem Destillirapparat, so erhält man die freie Essigsäure im Destillat.

3. Setzt man zu Essigsäure *Eisenchlorid* und sättigt die Säure fast mit Ammon, oder mischt man ein neutrales essigsäures Salz mit Eisenchlorid, so nimmt die Flüssigkeit von dem entstandenen essigsäuren Eisenoxyd eine tief dunkelrothe Färbung an. Beim Kochen wird sie, wenn überschüssiges essigsäures Salz vorhanden ist, farblos, indem sich alles Eisenoxyd als überbasisch essigsäures Salz in Gestalt braungelber Flocken niederschlägt. — Ammon fällt aus der Lösung des essigsäuren Eisenoxyds alles Eisenoxyd als Hydrat. — Bei Zusatz von Salzsäure wird eine durch essigsäures Eisenoxyd rothe Flüssigkeit gelb (Unterschied von Eisenrhodanid).

4. Neutrale essigsäure Salze, nicht aber freie etwas verdünnte Essigsäure, geben mit *salpetersaurem Silberoxyd* weisse, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, krystallinische Niederschläge von essigsäurem Silberoxyd ($AgO, C_4H_3O_3$). In heissem Wasser löst sich dasselbe leichter, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in Gestalt sehr feiner Krystalle aus. Ammon nimmt es leicht auf, freie Essigsäure vermehrt die Löslichkeit in Wasser nicht.

5. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in Essigsäure, leichter noch in essigsäuren Salzen, in Wasser und Essigsäure in der Kälte schwer lösliche, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösliche, weisse, schuppig krystallinische Niederschläge von essigsäurem Quecksilberoxydul ($Hg_2O, C_4H_3O_3$). Beim Erhitzen mit Wasser werden sie gelöst, beim Erkalten scheiden sie sich wieder in Form kleiner Krystalle aus. Das essigsäure Quecksilberoxydul wird jedoch dabei theilweise zersetzt; Quecksilber scheidet sich metallisch aus und ertheilt dem Niederschlag eine graue Färbung. Kocht man anstatt mit Wasser mit verdünnter Essigsäure, so ist die Menge des sich abscheidenden metallischen Quecksilbers höchst gering.

6. *Quecksilberchlorid* mit Essigsäure oder einem essigsäuren Salze erhitzt, bewirkt keinen Niederschlag von Quecksilberchlorür.

7. Erwärmt man essigsäure Salze mit concentrirter *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Essigsäurehydrat, welches an seinem stechenden Geruche zu erkennen ist. Erhitzt man die Salze mit einem Gemenge von etwa gleichen Raumtheilen concentrirter *Schwefelsäure* und *Alkohol*, so entwickelt sich Essigäther (C_4H_5O , $C_4H_3O_3$), dessen höchst charakteristischer lieblicher Geruch, der besonders beim Umschütteln der schon etwas erkalteten Mischung hervortritt, kaum und jedenfalls weit weniger als der stechende Geruch der freien Säure eine Verwechslung zulässt.

8. Erhitzt man verdünnte Essigsäure mit überschüssigem *Bleioxyd*, so löst sich ein Theil desselben zu basisch essigsaurem Bleioxyd auf. Die Flüssigkeit reagirt alkalisch; sie liefert beim Erkalten keine Krystalle.

§. 172.

b. Ameisensäure (HO , C_2HO_3).

1. Das Hydrat der Ameisensäure stellt eine farblose, wasserhelle, schwach rauchende Flüssigkeit dar von höchst durchdringendem, eigenthümlichem Geruche. Es krystallisirt unter $0^\circ C$. in blätterigen, farblosen Krystallen. Mit Wasser und Weingeist ist es in allen Verhältnissen mischbar. Beim Erwärmen verflüchtigt es sich vollständig. Die Dämpfe lassen sich entzünden und brennen mit blauer Flamme.

2. Die ameisen-sauren Salze hinterlassen beim Glühen, wie die entsprechenden essig-sauren Salze, entweder kohlen-saure Verbindungen, Oxyde oder Metalle; gleichzeitig scheidet sich Kohle ab, Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Wasser entweichen. Alle Verbindungen der Ameisensäure mit Basen lösen sich in Wasser, Alkohol nimmt nur manche auf.

3. Zu *Eisenchlorid* verhält sich die Ameisensäure wie die Essigsäure.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* schlägt freie Ameisensäure nicht, ameisen-saure Alkalien nur in concentrirten Lösungen nieder. Der weisse, schwer lösliche, krystallinische Niederschlag von ameisen-saurem Silberoxyd (AgO , C_2HO_3) wird sehr bald dunkler, indem sich metallisches Silber ausscheidet. Nach längerem Stehen erfolgt die Reduction schon in der Kälte vollständig, erhitzt man aber die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, so tritt sie sogleich ein. Dieselbe Reduction des Silberoxyds erfolgt auch dann, wenn die Lösung des ameisen-sauren Salzes so verdünnt war, dass kein Niederschlag entstand, oder wenn man freie Ameisensäure hatte. Sie erfolgt aber nicht bei Gegenwart von überschüssigem Ammon. Die Ameisensäure, welche man als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Wasser betrachten kann, entzieht hierbei dem Silberoxyd seinen Sauerstoff, es bildet sich Kohlensäure, welche entweicht, und Wasser; Metall wird abgeschieden.

5. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in freier Ameisensäure keinen, in concentrirten Lösungen ameisen-saurer Alkalien einen weissen, schwer löslichen Niederschlag von ameisen-saurem Quecksilberoxy-

dul (Hg_2O , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3$). Derselbe wird nach sehr kurzer Zeit von ausgedehntem Quecksilber grau, nach längerem Stehen tritt schon in der Kälte, sogleich aber beim Erhitzen, vollständige Reduction ein. Es bildet sich hierbei ebenfalls Kohlensäure und Wasser. Die Reduction erfolgt, wie bei dem Silberoxyd, auch dann, wenn die Flüssigkeit so verdünnt ist, dass das ameisensaure Quecksilberoxydul gelöst bleibt, oder wenn man freie Ameisensäure hat.

6. Erwärmt man Ameisensäure oder ein ameisensaures Alkali mit *Quecksilberchlorid* auf 60° bis 70°C ., so erhält man einen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Freie Salzsäure wie auch etwas grössere Mengen alkalischer Chlormetalle verhindern die Reaction.

7. Wird Ameisensäure oder ein Salz derselben mit *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, so zerlegt sich erstere ohne Schwärzung der Flüssigkeit in Kohlenoxydgas, welches unter Aufbrausen entweicht und angezündet mit blauer Flamme brennt, und in Wasser. Die Schwefelsäure entzieht nämlich der Ameisensäure das zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser oder Oxyd und veranlasst so eine Umsetzung ihrer Elemente ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3 = 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). Erhitzt man in einem Destillirapparat ameisensaure Salze mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man die freie Ameisensäure, welche meist schon an ihrem Geruch erkannt werden kann, im Destillat; erwärmt man mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, so entwickelt sich Ameisenäther, der durch seinen eigenthümlichen, an den des Arracks erinnernden Geruch ausgezeichnet ist.

8. Erwärmt man verdünnte Ameisensäure mit überschüssigem Bleioxyd, so löst sich dies theilweise auf. Die Flüssigkeit reagirt alkalisch. Beim Erkalten der nöthigenfalls durch Eindampfen concentrirten Lösung scheidet sich das ameisensaure Bleioxyd (PbO , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3$) in glänzenden Säulchen oder Nadeln aus.

§. 173.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Essigsäure und Ameisensäure unterscheiden sich von den übrigen organischen Säuren dadurch leicht, dass sie mit Wasser überdestillirt werden können und mit Eisenoxyd lösliche neutrale Salze bilden, welche sich in Wasser mit blutrother Farbe lösen und beim Kochen zersetzt werden. Von einander unterscheiden sie sich durch den Geruch ihrer Hydrate und Aethylverbindungen, durch ihr Verhalten zu Silber- und Quecksilbersalzen, zu Bleioxyd, wie auch zu concentrirter Schwefelsäure. Eine Trennung der Essigsäure von der Ameisensäure gelingt, wenn man beide mit überschüssigem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd erhitzt. Die Ameisensäure reducirt die Oxyde, indem sie selbst zerlegt wird; die Essigsäure bleibt mit denselben verbunden in Lösung.

§. 174.

Seltener vorkommende Säuren der dritten Gruppe der organischen Säuren.

1. **Milchsäure** ($2\text{HO}, \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$). In thierischen Flüssigkeiten, sauer gewordenen Pflanzenstoffen etc. Im reinen Zustande stellt das Milchsäurehydrat eine syrupdicke Flüssigkeit dar, geruchlos, von rein saurem, beissendem Geschmack. Sie liefert, langsam erhitzt, bei 130° Wasser mit etwas Milchsäurehydrat als Destillat, Milchsäure-Anhydrid ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$) zurücklassend, welches zwischen 250 und 300° in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Lactid und andere Producte zerfällt. — Das Milchsäurehydrat löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether. Beim Kochen der wässerigen Lösung verflüchtigt sich etwas Milchsäure mit den Wasserdämpfen. Die milchsauren Salze sind alle in Wasser löslich, zum grösseren Theil schwer löslich; ähnlich verhalten sie sich zu Weingeist, in Aether sind alle unlöslich. Die Darstellung einiger derselben und die Beobachtung ihrer Form unter dem Mikroskop bieten die Mittel zur Erkennung der Milchsäure; am geeignetsten hierzu sind der milchsaure Kalk und das milchsaure Zinkoxyd. — Zur Darstellung des ersteren aus thierischen oder pflanzlichen Säften ist die folgende von Scherer angegebene Methode empfehlenswerth. Man verdünne die Flüssigkeit, wenn nöthig, mit Wasser, versetze mit Barytwasser und filtrire. Das Filtrat destillirt man (zur Entfernung flüchtiger Säuren) mit etwas Schwefelsäure, digerirt den Rückstand mit starkem Alkohol mehrere Tage hindurch, destillirt die saure Lösung mit etwas Kalkmilch, filtrirt noch warm von dem überschüssigen Kalk und schwefelsauren Kalk ab, leitet in das Filtrat Kohlensäure, erhitzt nochmals zum Kochen, filtrirt von dem gefällten kohlensauren Kalk ab, dampft die Flüssigkeit ein, erwärmt den Rückstand mit starkem Alkohol, filtrirt und lässt das neutrale Filtrat zum Absetzen des milchsauren Kalks mehrere Tage ruhig stehen. Ist so wenig Milchsäure zugegen, dass sich keine Krystalle ausscheiden, so verdampft man zur Syrupconsistenz, mischt starken Weingeist zu, lässt eine Zeit lang stehen, giesst oder filtrirt die weingeistige Lösung in ein verschliessbares Gefäss und setzt nach und nach eine kleine Menge Aether zu. Selbst Spuren von milchsaurem Kalk setzen sich hierdurch ab. — Der milchsaure Kalk erscheint unter dem Mikroskop in büschelförmig vereinigten Nadeln. Von den Büscheln sind immer zwei so mit ihren kurzen Stielen an einander gelagert, dass sie in einander übergehenden Pinseln gleichen. — Das milchsaure Zinkoxyd erscheint, nach schneller Ausscheidung, unter dem Mikroskop in Form kugeligter Nadelgruppen, bei langsamer Verdunstung seiner Lösung erhält man anfangs Krystalle, welche beiderseits abgestumpften Keulen gleichen. Diese Krystalle wachsen nach und nach, die beiden Enden verjüngen sich, während die Mitte häufig hervortritt (Funke).

2. **Propionsäure** ($\text{HO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$) und 3. **Buttersäure** ($\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3$). Die Propionsäure bildet sich unter sehr verschiedenen Umständen, findet sich namentlich in gegohrenen Flüssigkeiten. Das reine Säurehydrat krystallisirt in Blättchen, siedet bei 140 – 142°C , löst sich leicht in Wasser; über wässriger Phosphorsäure oder Chlorcalciumlösung schwimmt die Propionsäure als ölige Schicht. Sie riecht eigenthümlich, zugleich an Butter- und Essigsäure erinnernd, bei Destillation der wässerigen Lösung geht die Propionsäure in das Destillat über. Die Buttersäure kommt in thierischen und Pflanzenstoffen, namentlich auch in gegohrenen Flüssigkeiten der verschiedensten Art häufig vor. Das reine Hydrat ist eine farblose, bewegliche, ätzende, stark saure Flüssigkeit, von unangenehmem, an ranzige Butter und zugleich an Essigsäure erinnerndem Geruch, bei etwa 160°C . siedend. Es löst

sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol; aus der concentrirten wässrigen Lösung wird es durch Chlorcalcium, concentrirte Säuren etc. in Gestalt eines dünnflüssigen Oeles abgeschieden. Die wässrige Lösung der Buttersäure lässt den Geruch der letzteren besonders scharf hervortreten; bei der Destillation geht die Säure mit den Wasserdämpfen über.

Propionsäure und Buttersäure kommen in gegohrenen Flüssigkeiten, im Guano, in manchen Mineralwassern mit einander und neben Ameisensäure und Essigsäure vor. Man kann alsdann folgendermaassen verfahren, um die einzelnen Säuren nachzuweisen. Man destillirt die mit Schwefelsäure angesäuerte, mit Wasser hinlänglich verdünnte Substanz, sättigt das Destillat mit Barytwasser, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand wiederholt mit kochendem Alkohol von 85 Proc. Es bleibt alsdann zurück der ameisensaure Baryt und ein Theil des essigsauren, es löst sich der Rest des essigsauren, der propion- und buttersauren. Man verdampft die weingeistige Lösung, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, zersetzt vorsichtig mit schwefelsaurem Silberoxyd, kocht, filtrirt und lässt die Flüssigkeit (in welcher eher etwas unzersetztes Barytsalz als schwefelsaures Silberoxyd vorhanden sein soll) unter dem Exsiccator verdunsten. Die zuerst, die später und die zuletzt entstehenden Krystalle nimmt man heraus und stellt ihre Natur fest. Das essigsaure Silberoxyd liefert in concentrirter Schwefelsäure gelöst, Essigsäuregeruch und keine Oeltröpfchen; das propion- und buttersaure entwickeln den den Säuren eigenthümlichen Geruch und liefern Oeltröpfchen (bei kleinen Mengen nur unter dem Mikroskop zu erkennen). Die sichere Unterscheidung der Propion- von der Buttersäure lässt sich nur bewerkstelligen, indem man den Silbergehalt der getrennten Silber-salze ermittelt und hierdurch das Atomgewicht der Säuren feststellt. — Ist neben wenig butter- und propionsaurem Baryt viel essigsaurer in Lösung gegangen, so fällt man aus der wässrigen Lösung der in Weingeist löslichen Barytsalze zunächst durch Schwefelsäure den Baryt genau aus, neutralisirt die Hälfte der sauren Flüssigkeit mit Natron, fügt die andere Hälfte zu, destillirt, sättigt das Destillat, in welchem nun die Propion- und Buttersäure vorzugsweise enthalten sind, mit Baryt, zersetzt nun mit schwefelsaurem Silberoxyd und verfährt überhaupt wie oben.