

proteinartige Stickstoffverbindungen gleichzeitig ganz oder theilweise ausgefällt werden können. Aus dem letzterwähnten Grunde eignet sich die Phosphorwolframsäure nicht als quantitatives Proteinfällungsmittel, wogegen sie in der präparativen Chemie vorzügliche Dienste leisten kann.

Bezüglich der Proteinfällungen überhaupt will ich nur noch bemerken, dass, wenn der zur Untersuchung vorliegende Stoff verhältnissmässig grosse Mengen mineralischer Salze leichter Metalle enthält, es nicht möglich sein wird, eine quantitative Bestimmung der verschiedenen Proteingruppen mit einiger Sicherheit vorzunehmen, weil in diesem Falle die sich bildenden Protein-Metallverbindungen sich reciprok mit den Salzen der leichten Metalle umsetzen und leicht lösliche Protein-Verbindungen der leichten Metalle bilden. Nur die Sättigungsfällung (mit MgSO_4), die Fällung mit Zinnchlorür und wahrscheinlich die Fällungen mit Stutzer's Reagens und der Gerbsäure bilden eine Ausnahme hiervon.

Kopenhagen, Juli 1900.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden

Bemerkungen zu dem Abegg-Herz'schen systematischen Gang
zur Erkennung und Trennung der Säuren.

Von

W. Fresenius.

In ihrem »chemischen Praktikum«¹⁾ sowie in der Zeitschrift für anorganische Chemie²⁾ haben R. Abegg und W. Herz eine Tabelle zur Erkennung und Trennung der häufigsten Anionen mitgetheilt, welche sie an letzterer Stelle mit der Bemerkung veröffentlichen, dass es bis-

1) Chemisches Praktikum, experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage von Dr. R. Abegg und Dr. W. Herz, Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht 1900.

2) Zeitschrift f. anorganische Chemie, **23**, 236.

her auffallender Weise an einem systematischen Gang¹⁾ zur Auffindung der Säuren vollständig fehle, während man bei den Metallen allgemein derartige Analysengänge benutze.

Sie sind der Ansicht, dass, seit man die Bedeutung der Ionen für die analytische Chemie erkannt habe, jeder Grund fortfalle, nicht auch für die Anionen, ob elementarer oder complexer Natur, als selbstständige und mit den Kationen gleichberechtigte Individuen systematische Erkennungs- und Trennungsreactionen zu ermitteln.

Sie stellen dann auf dem Princip der nach einander erfolgenden Anwendung der Nitrate oder Chloride von Calcium, Baryum und Zink als Fällungsmittel folgenden Gang auf.²⁾

1. Beim Kochen der zu analysirenden Substanz mit verdünnter HCl (oder HNO₃) entsteht:

CO₂: Aufbrausen, Trübung eines Kalkwassertropfens,

SO₂: Aufbrausen, Geruch,

N₂O₃: rothe Dämpfe, Geruch,

H₂S: Geruch, (S-Abscheidung), Schwärzung von Bleiacetatpapier,

HCN: Bittermandelgeruch, leicht der Wahrnehmung entgehend, Nachweis in 2,

C₂H₄O₂: nach Fortkochen der vorigen: Essiggeruch; Nachweis in 5.

2 Zur Fortschaffung aller Kationen ausser den Alkalien wird die Substanz mit concentrirter Sodalösung gekocht, die Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltrirt, hierauf werden durch HCl (oder HNO₃) die CO₃''-Anionen durch Cl' (oder NO₃') ersetzt, sodann wird die Flüssigkeit ammoniakalisch gemacht; darauf fällt durch CaCl₂ (oder Ca(NO₃)₂-)Lösung:

F'	als CaF ₂	$\left. \begin{array}{l} \text{unlöslich} \\ \text{in Essig-} \\ \text{säure;} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{in ver-} \\ \text{dünnter} \\ \text{HCl} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{unlöslich, mit H}_2\text{SO}_4 \text{ ent-} \\ \text{steht HF (Glasätzung),} \\ \text{löslich, durch NH}_3 \text{ wieder} \\ \text{fallend} \end{array} \right.$
C ₂ O ₄ ''	< CaC ₂ O ₄			

¹⁾ Das heisst, einem Plan, nach welchem man aus derselben Lösung nach einander die einzelnen zu erkennenden Bestandtheile in charakteristischen Verbindungen abscheiden kann.

²⁾ In dem chemischen Praktikum sind, consequenter als in obiger, der Zeitschrift für anorganische Chemie entnommenen Tabellé, nur die Nitrate als Fällungsmittel angegeben. Es ist offenbar nur ein Druckfehler, wenn dort vor dem Zusatz von Zinknitrat angegeben ist, dass mit Salzsäure neutralisirt werden solle.

CN'	als $\text{Ca}(\text{CN})_2$	} löslich in Essigsäure	mit $\text{Fe}'' + \text{Fe}''' + \text{OH}'$ gekocht: nach Ansäuern Berliner Blau.
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$	$\ll \text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$		mit viel K': $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$; im Filtrat,
HAsO_3''	$\ll \text{CaHAsO}_3$		durch H_2S sofort in der Kälte: As_2S_3 ; im Filtrat,
HAsO_4''	$\ll \text{CaHAsO}_4$		durch H_2S langsam in der Wärme: $\text{S}_2 + \text{As}_2\text{S}_3$; im Filtrat,
HPO_4''	$\ll \text{CaHPO}_4$		durch Ammonmolybdat, resp. $\text{Mg}'' + \text{NH}_4' + \text{NH}_3$: gelber Niederschlag, beziehungsweise MgNH_4PO_4 .

3. Im Filtrat von 2. fällt durch **BaCl₂**- (oder **Ba(NO₃)₂**)-Lösung:
 CrO_4'' als BaCrO_4 } in HCl gelb { Lösung beim Kochen mit Alkohol
 $(\text{Cr}_2\text{O}_7)''$ (gelb); } löslich; { grün werdend.

SO_4'' als BaSO_4	} unlöslich in HCl;	beim Glühen	beständig, unlöslich in HCl.
$\text{SiF}_6'' \ll \text{BaSiF}_6$			SiF_4 entwickelnd, das mit H_2O abscheidet SiO_2 . Der Rückstand BaF_2 , löslich in HCl.

4. Das Filtrat von 3. wird durch HCl (oder **HNO₃**) genau neutral gemacht, sodann fällt durch **ZnCl₂**- (oder **Zn(NO₃)₂**)-Lösung:

FeCy_6''' als $\text{Zn}_3(\text{FeCy}_6)_2$	braungelb	} durch OH' mit Fe''' { Braunfärbung, gelöst, und H' { Berliner Blau.
$\text{FeCy}_6'''' \ll \text{Zn}_2\text{FeCy}_6$	weiss	

5. Ein geringer Theil des Filtrats von 4. wird mit möglichst wenig Fe''' -Lösung versetzt.

Rothfärbung zeigt:

CNS'	als $\text{Fe}(\text{CNS})_3$	} beim Kochen	beständig.
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$	$\ll \text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$		Niederschlag u. Hellwerden d. Lösung.

6. Bei Abwesenheit von CNS' nach 5. wird, falls bisher mit den **NO₃'**-Reagentien gearbeitet wurde, ein Tropfen des Filtrats von 4. mit **Ag**-Lösung geprüft,

ein Niederschlag zeigt die Anwesenheit von **Cl'**, **Br'** oder **J'**.

Man prüft dann

einen Theil des Filtrats von 4. mit **CS₂** und wenig **Chlorwasser**:

J': Violett färbung des **CS₂**, verschwindend im Ueberschuss von Chlorwasser,

Br': Braunfärbung, beständig im Ueberschuss.
der andere Theil wird mit $K_2Cr_2O_7$ zur Trockne eingedampft,
geschmolzen, und

Cl' bei Destillation mit concentrirter H_2SO_4 durch CrO_2Cl_2 -
Bildung erkannt.

7. In einem wässerigen Auszug der ursprünglichen Substanz
wird NO_3' durch NO-Bildung mit Fe^{++} + H-Lösung erkannt;
nach dem Eindampfen,

Halogenoxysäuren durch O-Entwicklung beim Glühen.

Wurde bis 5. mit den Cl'-Reagentien gearbeitet, so modificirt sich
6. und 7. folgendermaassen: es erübrigt sich die Prüfung mit $AgNO_3$
und man untersucht jedenfalls auf J' und Br' wie in 6. und ferner, in
der hiernach durch Auskochen von Cl_2 und CS_2 befreiten Lösung, noch
weiter auf NO_3 (wie in 7.). Für die Extraprobe 7. mit der ur-
sprünglichen Substanz ist dann nur die Prüfung auf Cl' und die
Halogenoxysäuren erforderlich.

Wenn ich gegen diesen Analysengang nachstehend einige Bedenken
erhebe, so geschieht dies nicht aus irgend welchem Gegensatz gegen
die moderne physikalisch-chemische Auffassungsweise der Verfasser. Im
Gegentheil, weil ich anerkenne, dass dieselbe wohl geeignet ist, die
Fülle der Einzelthaten unter einige grosse Gesichtspunkte zusammen-
zufassen und für eine Reihe bisher nur empirisch erkannter Verhältnisse
eine Erklärung zu geben — wovon gerade das chemische Praktikum der
Verfasser Zeugniss ablegt — möchte ich die Einwendungen, welche ich
gegen den Gang zur Nachweisung der Säuren zu machen habe, nicht
zurückhalten. Dieselben haben überhaupt mit der Erklärungsweise
nichts zu thun, sondern sind rein thatsächlicher Natur.

Zu einer eingehenderen Prüfung des systematischen Ganges wurde
ich dadurch veranlasst, dass mir die darin angegebene Fällbarkeit von
Cyanalcium aus ammoniakalischer Lösung durchaus im Widerspruch mit
der Erfahrung und den Angaben der Litteratur zu stehen schien.

Schon in der im Jahre 1842 veröffentlichten grundlegenden Arbeit
von J. Haidlen und R. Fresenius über die Anwendung des
Cyankaliums in der chemischen Analyse¹⁾ ist angeführt:

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie **43**, 129.

»Kalk, Baryt, Strontian. Setzt man zur wässrigen Auflösung eines ihrer Salze Cyankalium¹⁾, so entsteht ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Kalk, Baryt, Strontian. Die Ursache desselben ist das kohlensaure Alkali, welches durch Zersetzung des im Cyankalium enthaltenen cyansauren Kalis entstanden ist. Kochen begünstigt die vollständige Abscheidung.

Das Cyankalium hat auf dieselben nicht den geringsten Einfluss, das heisst der entstandene Niederschlag ist darin so unlöslich als in Wasser.

Wenn nicht soviel Cyankalium zugesetzt wird, dass die genannten Oxyde vollständig als kohlensaure Salze niedergeschlagen werden, so bleibt ein Theil als Cyanmetall gelöst, welches aber an der Luft, schneller beim Erwärmen, in kohlensaures Salz übergeht.«

Auch sonst ist mir keine Litteraturstelle bekannt, aus welcher auf die Fällbarkeit des Cyans als Cyancalcium geschlossen werden könnte. So ist auch in dem »chemischen Praktikum« von Abegg und Herz bei den Reactionen der Blausäure die Fällbarkeit durch Kalksalze nicht erwähnt.

Es schien mir daher unbedingt erforderlich, diese Angabe nachzuprüfen. Diese Nothwendigkeit war um so mehr vorhanden, als, wenn Cyan thatsächlich als Kalksalz fällbar wäre, damit zugleich die lang empfundene Schwierigkeit beseitigt erschiene, welche der Nachweis von Cyan neben Ferro- oder Ferridcyan bietet, der namentlich in gerichtlichen Fällen unter Umständen sehr unangenehm ist.

Leider kann ich nun die Angaben von Abegg und Herz nicht bestätigen.

Meine Versuche ergaben Folgendes:

1. Liebig'sches Cyankalium gibt mit Chlorcalcium einen weissen Niederschlag. Im Filtrat lässt sich, auch bei Chlorcalciumüberschuss, mit Eisenchlorid, Eisenvitriol, Natronlauge und nach einiger Zeit zugefügter Salzsäure Cyan nachweisen.

Der Niederschlag zeigte nach dem Auswaschen und Auflösen in Salzsäure bei gleicher Behandlung keine Berlinerblaureaction.

¹⁾ Diese Angaben beziehen sich, wie die Verfasser ausdrücklich generell erwähnen, auf „Liebig'sches Cyankalium.“

2. Versetzt man reines Cyankalium in ammoniakalischer Lösung¹⁾ mit Chlorcalcium, so entsteht damit kein Niederschlag. Beim Stehen an der Luft tritt nach längerer Zeit ein geringer krystallinischer Niederschlag von kohlensaurem Kalk ein. Beim Stehen in verstopftem Gefäss tritt auch nach 24 Stunden ein Niederschlag nicht auf.

3. Mit Chlorbaryum gibt reines Cyankalium keinen Niederschlag.

4. Mit überschüssigem Chlorzink in neutraler Lösung wird Cyan als weisses Cyanzink gefällt.

Nach diesen Ergebnissen muss ich annehmen, dass bei der Aufstellung des Analysengangs von Abegg und Herz hinsichtlich des Cyans ein Irrthum unterlaufen ist.

Voraussichtlich erklärt sich die Sache so, dass die Autoren beobachteten, dass mit Liebig'schem Cyankalium ein Niederschlag eintrat. Wenn sie den Niederschlag nicht völlig auswuschen, konnten sie mit demselben auch die Berlinerblaureaction erhalten.

Ein ähnlicher Irrthum dürfte auch hinsichtlich des Verhaltens der arsenigen Säure zu Chlorcalcium vorliegen, da ich auch hierbei in ammoniakalischer Lösung mit Chlorcalcium keine Fällung erhalten konnte.

Eine dritte, ebenfalls irrthümliche Angabe ist die, dass die in Bromsalzen mit wenig Chlorwasser erzeugte Braunfärbung bei Zusatz von viel Chlorwasser beständig sei.

Bekanntlich verschwindet bei gleichzeitigem Vorhandensein von Jod und Brom die Violettfröbung des Jods auf Zusatz von Chlorwasser ehe die Braunfärbung von Brom eintritt, aber bei genügendem Chlorüberschuss ist auch diese nicht beständig. Die kurze Form der Tabelle, in der die eine Färbung als unbeständig, die andere als beständig bezeichnet wird, ist demnach mindestens geeignet Missverständnisse herbeizuföhren.

Neben diesen überhaupt unzutreffenden Angaben von Abegg und Herz finden sich nun in dem Analysengang einige Punkte, die nur bedingt richtig sind.

Hier sind vor allem die Angaben über das Verhalten der Weinsäure zu nennen. Wenn dieselbe so vollständig durch Chlorcalcium

¹⁾ In diesem und den entsprechenden folgenden Fällen wurde, um die Bedingungen des Gangs genau einzuhalten, erst in der Kälte mit Salzsäure angesäuert und dann ammoniakalisch gemacht.

gefällt werden soll, dass später Chlorbaryum auch beim Stehen keinen Niederschlag mehr gibt, so muss man vor dem Abfiltriren ziemlich lange warten. In dem krystallinischen Zustand, den der Niederschlag dann zeigt, löst er sich aber in Essigsäure keineswegs sicher, denn die Weinsteinsäure kann ja aus essigsaurer Lösung durch Chlorcalcium gefällt werden.¹⁾

Es kann so, wenn man einfach nach dem Schema verfährt, schon die Weinsteinsäure mit Oxalsäure verwechselt werden, obgleich sie ja im Aussehen des Calciumsalzes wesentlich davon verschieden ist.

Aber auch die Phosphorsäure bietet Schwierigkeiten dadurch, dass wenn sie durch einen Chlorcalciumüberschuss gefällt ist, nach längerem Stehen (wie es die Ausfällung der Weinsteinsäure erfordert) der phosphorsaure Kalk krystallinisch wird und sich nicht mehr in Essigsäure löst.

Es würde demnach auch hier Anlass zur Verwechslung mit Oxalsäure gegeben werden können.

Jedenfalls ist in Wirklichkeit die Sache nicht so einfach, wie sie sich in dem systematischen Gange darstellt, denn von den fünf nach den dortigen Angaben durch Chlorcalcium fällbaren Säuren, deren Kalksalze in Essigsäure löslich sein sollen, werden zwei überhaupt nicht gefällt und zwei sind unter den zur völligen Ausfällung erforderlichen Bedingungen nicht wieder in Essigsäure löslich.

Nimmt man noch hinzu, dass in dem ganzen Gang die Borsäure nicht berücksichtigt ist, die an und für sich nicht weniger häufig vorkommt als die übrigen Säuren und nur in das System des analytischen Ganges wohl noch schlechter passen würde, so erkennt man leicht, dass es doch wohl an sachlichen Gründen gelegen hat, wenn man bisher keinen Gang aufgestellt hat, bei welchem man darauf Werth legte in derselben Lösung alle Säuren nach einander nachzuweisen.

Aehnliches ergibt sich zum Beispiel auch, wenn man sich vergegenwärtigt, wie sich eine Untersuchung auf Säuren nach dem vorgeschlagenen Gang gestaltet, falls man thatsächlich eine kieselsäurehaltige Lösung hat, da eine wirkliche Abscheidung durch einfachen Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure nicht stattfindet, und man demnach auch an den folgenden Punkten noch leicht irreführende Niederschläge erhält, oder wenn man sich klar macht, dass nach dem Gang die Prüfung auf Chlor jedesmal auszu-

1) Vergl. meine Notiz, diese Zeitschrift 38, 33.

führen ist durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure in einer Schmelze, welche erhebliche Mengen von salpetersaurem Natron, salpetersaurem Kalk, salpetersaurem Baryt, salpetersaurem Zink und chromsauren Kali, eventuell neben Jod- und Bromnatrium, sowie den etwaigen Reactionsproducten von salpetersaurem und chromsaurem Salz auf Rhodan-Verbindungen und Acetate enthält.

Wer den Chlornachweis als Chromoxychlorid aus der Praxis kennt, wird es wohl kaum als wünschenswerth bezeichnen, ihn unter so erschwerenden Umständen auszuführen.

Arbeitet man nicht mit salpetersauren Salzen sondern mit den Chloriden, so fällt diese Schwierigkeit zwar weg, dagegen soll man dann zur Prüfung auf Salpetersäure nicht die ursprüngliche Lösung nehmen, sondern aus der zuletzt auf Jod und Brom geprüften erst den Schwefelkohlenstoff und das Chlor wegekochen ehe man mit Schwefelsäure und Eisenvitriol prüft. Ich kann, wenigstens wenn Jod nicht vorhanden ist, einen praktischen Vorthail hierin nicht erblicken.

Mir scheint die Ursache dafür, dass bisher noch kein »systematischer Gang« zum Nachweis der Säuren in »einer« Lösung aufgestellt wurde, nicht darin zu liegen, dass man etwa bisher die Anionen nicht als gleichberechtigte Individuen den Kationen zur Seite gestellt hatte, (dies Verhältniss zwischen Basen und Säuren hat man schon vor mehr als 50 Jahren sehr wohl gewürdigt), als vielmehr darin, dass die bekannten Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Salze keine entsprechenden Anhaltspunkte boten.

Während bei den Metallen die Abscheidung einzelner Gruppen nicht nur relativ leicht möglich, sondern auch geradezu nothwendig ist, weil die Erkennung vieler Metalle durch die Anwesenheit anderer gestört wird, liegt die Sache bei den Säuren gerade umgekehrt. Hier bietet die auf einander folgende Abscheidung Schwierigkeiten, während der Nachweis der einzelnen Säuren durch die Gegenwart anderer viel weniger oft gestört wird.

Ein praktisches Bedürfniss nach einem systematischen Gang im Sinne von Abegg und Herz liegt deshalb kaum vor. Dagegen lässt sich nicht leugnen, dass vom Standpunkt des Unterrichtenden ein solcher immerhin wünschenswerth erscheint.

Für den Unterricht und für praktische Zwecke kann ein solcher Gang aber erst dann wirklich empfohlen werden, wenn er, nachdem er

theoretisch entworfen ist, sich bei der sorgfältigen praktischen Prüfung auch wirklich in allen Theilen als zutreffend erweist. Dies gilt aber nach obigen Ausführungen nicht für den Gang von Abegg und Herz.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Schranz.

Ueber die Bedeutung des Massenwirkungsgesetzes in der analytischen Chemie berichtet R. Luther¹⁾. Für den speciellen Fall einer Fällung, zum Beispiel einer Fällung von schwefelsaurem Baryt, sagt das betreffende Gesetz aus, dass in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit das algebraische Product aus der Concentration des Baryts und des Sulfats constant sein muss, und da es gleichgültig ist, welches Barytsalz und welches Sulfat verwendet ist, so kann man, um sich des Ausdrucks der Dissociationstheorie zu bedienen, auch sagen, über dem Niederschlag muss das Product der Concentrationen der Ionen Ba und SO_4 constant sein. Diese Constante nennt Ostwald Löslichkeitsproduct, sie ist von der Löslichkeit des Niederschlages abhängig und besitzt für verschiedene Stoffe verschiedene Grössen, sie ist also das wissenschaftliche Charakteristikum für eine Löslichkeit.

Ist das Concentrationsproduct kleiner als das Löslichkeitsproduct, so tritt der Fall ein, dass überhaupt kein Niederschlag entsteht. Durch Vermehrung des einen oder des anderen Ions aber tritt Fällung ein, das heisst, das Concentrationsproduct des einen Körpers ist grösser geworden als das Löslichkeitsproduct des Niederschlags. Auf diesen Thatsachen beruht die Vorschrift, stets einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu benutzen, um quantitative Trennungen zu erzielen.

Der Verfasser erläutert diese Thatsachen an der Hand verschiedener Beispiele und führt weiter aus, dass in Folge der Gültigkeit des Massen-

¹⁾ Sitzungsbericht des Berliner Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker, Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, S. 954.