F. P. Treadwell,

Analytische Chemie

I. Band

Qualitative Analyse

cand. chem. Weyel

Düllenburg (Hessen-Nassau).

TREADWELL,

ANALYTISCHE CHEMIE.

ERSTER BAND.

KURZES LEHRBUCH

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

IN ZWEI BÄNDEN.

VON

Dr. F. P. TREADWELL,
PROFESSOR DER ANALYTISCHEN CHEMIE AM EIDGENÖSSISCHEN
POLYTECHNIKUM ZÜRICH.

I. BAND.

QUALITATIVE ANALYSE.

MIT 14 ABBILDUNGEN UND EINER SPEKTRALTAFEL.

FÜNFTE, VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

LEIPZIG UND WIEN.
FRANZ DEUTICKE.
1907.

Verlags-Nr. 1139.

K. u. K. Hofbuchdruckerei Karl Prochaska in Teschen

Vorwort zur ersten Auflage.

Schon zu wiederholten Malen von meinen ehemaligen Schülern aufgefordert, die Vorlesungen über analytische Chemie, welche ich seit 1882 am hiesigen Institut halte, zu veröffentlichen, gestattete ich im Jahre 1885 dem Vereine der Polytechniker die Notizen eines meiner Schüler in Manuskriptform autographieren zu lassen, da mir selbst die Zeit zur Ausarbeitung fehlte.

Diese autographierten Hefte fanden eine sehr freundliche Aufnahme, so daß im Jahre 1888 eine zweite Auflage erscheinen konnte. Nachdem auch diese vergriffen war, entschloß ich mich, die Hefte nach gründlicher Umarbeitung in Buchform herauszugeben, und so stellt das vorliegende „Kurze Lehrbuch der analytischen Chemie“ eine etwas erweiterte Wiedergabe meiner Vorlesungen dar.

Das Werkchen soll nicht nur zum Gebrauche im Laboratorium, sondern auch zum Selbststudium dienen. Bei jedem Element sind die mineralogischen Vorkommnisse, Kristallform und Isomorphieverhältnisse kurz erwähnt. Ferner gebe ich, entgegen der Ansicht vieler, nach vorangegangener Erläuterung der Reaktionen, die Trennungen in Form von Tabellen, weil ich hiemit beim Unterricht die besten Resultate erzielt habe. Die Tabellen sind übersichtliche Karten, an welchen der Studierende sich rasch orientieren kann.

Großer Wert wird auf die Bestimmung der Empfindlichkeit der einzelnen Reaktionen gelegt, wie dies Seite 40 auseinandergesetzt ist, weil der Anfänger sich dadurch gleich von vornherein mit der Löslichkeit der wichtigsten Salze und ebenso mit einfachen stöchiometrischen Berechnungen vertraut macht. So läßt sich z. B. die ungefähre Löslichkeit des Kaliumchloroplatinates aus der Empfindlichkeitsbestimmung leicht berechnen:

Man findet, wenn 100 *ccm* Lösung 0·156 *gr* Kalium enthalten, daß die Bildung des Chloroplatinates, bei mittlerer Temperatur, nur auf Zusatz von wenig Alkohol eintritt, bei ganz geringer Steigerung des Kaliumgehaltes der Lösung aber sofort. Man kann

daher annehmen, daß die Lösung mit 0·156 *gr* Kalium pro 100 *ccm* Wasser mit dem Chloroplatinat gesättigt ist, woraus sich die Menge des letzteren berechnen läßt:

$$K_2 : K_2PtCl_6 = 0{\cdot}156 : x$$
$$78{\cdot}3 : 485{\cdot}8 = 0{\cdot}156 : x$$
$$x = 0{\cdot}97$$

Hieraus ergibt sich, daß 100 *ccm* Wasser von mittlerer Temperatur 0·97 *gr* K_2PtCl_6 lösen, während genaue Bestimmungen bei 20° C den Wert 1·12 ergaben. Die Differenz von ca. 12% erklärt sich dadurch, daß wir nicht bei genau derselben Temperatur und nicht in rein wässeriger Lösung operieren. Die Lösung enthält stets einen Überschuß der Chloroplatinsäure, wodurch die Löslichkeit des Chloroplatinates vermindert wird, aber immerhin gestatten die auf diese Weise ermittelten Zahlen recht gut eine Vergleichung der Löslichkeit der verschiedenen Salze. Aus der Empfindlichkeit der Reaktion des Kaliums gegen Weinsäure berechnet sich die Löslichkeit des Weinsteins zu 0·38; es verhält sich daher die Löslichkeit des Kaliumchloroplatinates zu der des Weinsteins wie 0·97 : 0·38; der Weinstein ist fast dreimal schwerer löslich als das Chloroplatinat etc.

Der Rahmen des Buches gestattete nicht, den mikrochemischen Nachweis der einzelnen Elemente anzugeben. Ich konnte aber um so mehr hievon Umgang nehmen, als wir in dem ausgezeichneten Werke von H. Behrens: „Anleitung zur mikrochemischen Analyse" eine Nachschlagequelle ersten Ranges besitzen.

Indem ich nun die erste Hälfte des Werkchens der Öffentlichkeit übergebe, bitte ich die Herren Kollegen und Fachgenossen, mich auf Fehler oder Mängel gütigst aufmerksam machen zu wollen.

Zürich, am 29. April 1899.

Der Verfasser.

Vorwort zur vierten Auflage.

Bei der Bearbeitung der vierten Auflage des vorliegenden Lehrbuches wurden, soweit es der enge Rahmen gestattete, die neueren Arbeiten berücksichtigt und die Literaturangaben vervollständigt.

Die Strukturformeln, obwohl sie etwas viel Platz beanspruchen, wurden beibehalten, weil sie sich meiner Ansicht nach dem Gedächtnis leicht einprägen. Im übrigen habe ich mich bemüht, das Material so knapp als möglich zu behandeln.

Vielen Dank schulde ich den Herren Prof. Dr. E. Constam und Prof. Dr. R. Lorenz für ihre Ratschläge bei der Bearbeitung des physikalisch-chemischen Teiles und ebenso Herrn Prof. Dr. Kehrer in Stuttgart für manchen wertvollen Vorschlag.

Bei der Durchsicht der Korrekturen wurde ich von meinem Sohne William D. Treadwell, cand. chem., auf das beste unterstützt.

Zürich, im Oktober 1905.

Fred. P. Treadwell.

Vorwort zur fünften Auflage.

Die fünfte Auflage ist mit Ausnahme einiger Zusätze unverändert geblieben.

Zürich, im März 1907.

Berichtigung.

Seite 71, 6. Zeile von unten lies 670,8, statt 607,8.

Inhaltsübersicht des I. Bandes.

Allgemeines.

	Seite
Qualitative und quantitative Analyse	1
Reaktionen auf nassem Wege	1
Gesetz der chemischen Massenwirkung	8
Theorie der elektrolytischen Dissoziation	10
Verminderung der Löslichkeit von Niederschlägen	13
Nachweis von Säuren und Basen	18
Hydrolyse	20
Reaktionen auf trockenem Wege	24
Einteilung der Metalle	34
Konzentration der Reagentien	36

Reaktionen der Metalle (Kationen).

Gruppe V (Alkalien)

Kalium	42
Natrium	46
Ammonium	50
Magnesium	54
Trennung der Metalle von Gruppe V	58

Gruppe IV (Alkalische Erden)

Calcium	61
Strontium	64
Baryum	65
Trennung der Metalle von Gruppe IV	68
Spektralanalyse	69

Gruppe III

Aluminium	74
Chrom	81
Eisen	92
Uran	106
Titan	110
Trennung von Eisen, Aluminium und Chrom	112
Mangan	114
Nickel	126
Kobalt	131
Zink	137
Trennung von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink	142
Trennung sämtlicher Glieder von Gruppe III	143, 144

Seite

Gruppe II

Quecksilber 141
Blei 153
Wismut 160
Kupfer 165
Kadmium 172
Trennung von Hg, Pb, Bi, Cu und Cd von den vorhergehenden Gruppen und von einander 174, 176
Arsen 175
Antimon 196
Zinn 205
Trennung der Sulfosäuren von den Sulfobasen und von einander . . 220
Gold 219
Platin 226

Gruppe I

Silber 231
Quecksilber (Merkuroverbindungen) 235
Blei 235
Trennung der Metalle von Gruppe I 235

Reaktionen der Metalloide (Anionen).

Einteilung der Säuren 236

Gruppe I

Chlorwasserstoffsäure 238
Chlor 245
Unterchlorige Säure 248
Bromwasserstoffsäure 251
Brom 253
Jodwasserstoffsäure 253
Jod 257
Nachweis von HCl, HBr und HJ nebeneinander 259
Cyanwasserstoffsäure 260
Dicyan 266
Ferrocyanwasserstoffsäure 268
Ferricyanwasserstoffsäure 271
Rhodanwasserstoffsäure 273

Gruppe II

Salpetrige Säure 275
Schwefelwasserstoffsäure 280
Schwefel 284
Essigsäure 286
Cyansäure 288
Unterphosphorige Säure 290

Gruppe III

Schweflige Säure 291
Kohlensäure 295
Borsäure 299
Oxalsäure 302
Weinsäure 304

Seite
Zitronensäure 308
Phosphorige Säure 309
Metaphosphorsäure 311
Pyrophosphorsäure 313
Jodsäure 314

Gruppe IV

Phosphorsäure 316
Phosphor 320
Arsenige Säure 177
Arsensäure 182
Chromsäure 84
Thioschwefelsäure 321
Nachweis der schwefligen Säure und Thioschwefelsäure neben Schwefelwasserstoff 325

Gruppe V

Salpetersäure 326
Nachweis der Salpetersäure neben salpetriger Säure 329
Chlorsäure 331
Nachweis von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Chlorsäure nebeneinander 332
Perchlorsäure 333
Perschwefelsäure 334

Gruppe VI

Schwefelsäure 335
Fluorwasserstoffsäure 337
Kieselfluorwasserstoffsäure 343

Gruppe VII

Kieselsäure 345
Silicate (Aufschließung der) 350
Silicium 352

II. Teil (Gang der Analyse).

Analyse von festen nicht metallischen Substanzen 358
Vorprüfung 358
Lösen der Substanz 364
Löslichkeitstabelle der Salze 365
Methoden der Aufschließung 369
Aufsuchung der Metalle (Kationen) 373
Aufsuchung negativer Elemente (Anionen) 387
Analyse von Metallegierungen 392
Analyse von Flüssigkeiten 393

Anhang. Reaktionen einiger seltener Metalle.

Gruppe V, Alkalien.

Cäsium 399
Rubidium 400
Lithium 400
Nachweis von Lithium, Rubidium und Cäsium neben Kalium und Natrium 402

Seite

Gruppe III

Beryllium 404
Zirkonium 405
Thorium 407
Yttrium 409
Erbium 409
Cerium 411
Lanthan 413
Didym 414
Trennung der Gadolinit- und Ceriterden (Analyse des Gadolinites) . . 420
Tantal 415
Niob 423

Gruppe II

Thallium 424
Vanadium 427
Molybdän 429
Wolfram 431
Selen 434
Tellur 437
Palladium 439
Rhodium 442
Osmium 444
Ruthenium 446
Iridium 448
Trennung der Platinmetalle 450
Spektraltafel 460

Internationale Atomgewichte

für das Jahr 1905.

O = 16·00 (H = 1·008).

Aluminium	Al	27·1	Nickel	Ni	58·7
Antimon	Sb	120·2	Niobium	Nb	94
Argon	A	39·9	Osmium	Os	191
Arsen	As	75·0	Palladium	Pd	106·5
Baryum	Ba	137·4	Phosphor	P	31 0
Beryllium	Be	9·1	Platin	Pt	194·8
Blei	Pb	206·9	Praseodym	Pr	140·5
Bor	B	11·0	Quecksilber	Hg	200·0
Brom	Br	79·96	Radium	Ra	225
Cadmium	Cd	112·4	Rhodium	Rh	103·0
Cäsium	Cs	132·9	Rubidium	Rb	85·5
Calcium	Ca	40·1	Ruthenium	Ru	101·7
Cerium	Ce	140·25	Samarium	Sa	150·3
Chlor	Cl	35·45	Sauerstoff	O	16·00
Chrom	Cr	52·1	Scandium	Sc	44·1
Eisen	Fe	55·9	Schwefel	S	32·06
Erbium	Er	166	Selen	Se	79·2
Fluor	F	19·0	Silber	Ag	107·93
Gadolinium	Gd	156	Silicium	Si	28·4
Gallium	Ga	70	Stickstoff	N	14·01
Germanium	Ge	72·5	Strontium	Sr	87·6
Gold	Au	197·2	Tantal	Ta	181
Helium	He	4	Tellur	Te	127·6
Indium	In	115	Terbium	Tb	159·2
Iridium	Ir	193·0	Thallium	Tl	204·1
Jod	J	126·97	Thorium	Th	232·5
Kalium	K	39·15	Thulium	Tu	171
Kobalt	Co	59·0	Titan	Ti	48·1
Kohlenstoff	C	12·00	Uran	U	238·5
Krypton	Kr	81·8	Vanadium	V	51·2
Kupfer	Cu	63·6	Wasserstoff	H	1·008
Lanthan	La	138·9	Wismut	Bi	208·5
Lithium	Li	7·03	Wolfram	W	184·0
Magnesium	Mg	24·36	Xenon	X	128
Mangan	Mn	55·0	Ytterbium	Yb	173·0
Molybdän	Mo	96·0	Yttrium	Y	89·0
Natrium	Na	23·05	Zink	Zn	65·4
Neodym	Nd	143·6	Zinn	Sn	119·0
Neon	Ne	20	Zirkonium	Zr	90·6

I. Teil.

Allgemeines und Reaktionen der Elemente.

Qualitative Analyse.

Unter chemischer Analyse versteht man alle diejenigen Operationen, welche benützt werden, um eine chemische Verbindung oder eine Mischung chemischer Verbindungen in ihre Bestandteile (Elemente oder Elementengruppen) zu zerlegen. Die chemische Analyse zerfällt in:

die qualitative Analyse und
die quantitative Analyse.

Die qualitative Analyse lehrt die stoffliche Zusammensetzung eines Körpers und die Zerlegung in seine Bestandteile kennen. Die quantitative Analyse lehrt, in welchem Verhältnisse die Elemente in einer Verbindung oder Mischung von Verbindungen vorhanden sind.

Um einen Körper zu erkennen, führen wir ihn, meistens mit Zuhilfenahme einer Substanz von bekannter Natur, in eine neue Verbindung über, welche ausgeprägte Eigenschaften besitzt. Diese Umwandlung nennen wir eine **chemische Reaktion** und das, wodurch die Reaktion hervorgerufen wird, ein **Reagens**.

Man unterscheidet Reaktionen auf nassem und auf trockenem Wege.

I. Reaktionen auf nassem Wege.

Nur solche Reaktionen finden in der qualitativen Analyse Verwendung, die durch unsere Sinne leicht wahrgenommen werden können. Das Eintreten derselben gibt sich meistens zu erkennen:

a) durch das Entstehen eines Niederschlages,
b) durch Farbenänderung oder
c) durch Gasentwicklung.

Eine Fällung entsteht immer, wenn bei einer chemischen Umsetzung ein unlöslicher Körper gebildet wird. Versetzt man die Lösung eines Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein weißer, pulveriger Niederschlag von Baryumsulfat:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = 2\,HCl + BaSO_4$$

aber ebenso geben lösliche Bleisalze mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen, pulverigen Niederschlag:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + PbSO_4$$

Schwefelsäure ist daher ein Reagens auf Baryum- und auf Bleiverbindungen. Um aber zu erkennen, ob der entstandene Niederschlag Baryum- oder Bleisulfat ist, muß mit demselben eine weitere Prüfung angestellt werden, weil diese beiden Verbindungen dasselbe Aussehen besitzen. Sehr verschieden verhalten sie sich beim Erhitzen mit Kohle auf Zusatz von Soda. Das Bleisulfat wird hiebei zu Metall reduziert, das Baryumsulfat nur in Karbonat verwandelt.

Es ergibt sich aus diesem Beispiel, daß man sich zur Nachweisung eines Körpers nie mit einer einzigen Reaktion begnügen darf, sondern seine Gegenwart durch Anstellung von Kontrollreaktionen konstatieren muß.

Versetzt man das durch Lösen von metallischem Eisen in Salzsäure erhaltene Eisenchlorür mit Natronlauge, so entsteht eine grünlichweiße Fällung von Ferrohydroxyd:

$$FeCl_2 + 2\,NaOH = 2\,NaCl + Fe(OH)_2$$

welches beim Stehen an der Luft grün, dann dunkelgrün, fast schwarz und endlich braun wird, indem sich die Verbindung durch Luftsauerstoff höher oxydiert zu Ferrihydroxyd:

$$2\,Fe\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + HOH + O = 2\,Fe\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

braun

Fügt man zu dem grünen Ferrochlorür Chlorwasser, so tritt eine Farbenänderung ein, indem das Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert wird:

$$\underset{\text{grün}}{2\,FeCl_2} + Cl_2 = \underset{\text{gelb}}{2\,FeCl_3}$$

Bringt man jetzt zu der gelben Lösung Natronlauge, so entsteht sofort die braune Fällung des Eisenhydroxyds:

$$FeCl_3 + 3\,NaOH = 3\,NaCl + Fe\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

Natronlauge ist daher sowohl ein Reagens auf Ferro- wie auf Ferrisalze, und obgleich die beiden Niederschläge nicht miteinander verwechselt werden können und eine Kontrollreaktion unnötig erscheint, so ist sie, der Sicherheit halber, jedem Anfänger anzuraten.

Wir sahen, daß grünes Ferrochlorid durch Chlorwasser in gelbes Ferrisalz verwandelt wurde, und erkannten das Eintreten der Reaktion an der Farbenänderung. Farbenreaktionen auf nassem Wege treten sehr häufig auf infolge einer Oxydation,

wie im vorerwähnten Falle; aber umgekehrt können sie infolge einer Reduktion stattfinden.

Wir werden beständig Oxydationen und Reduktionen auszuführen haben und wollen deshalb die häufigsten Methoden derselben gleich an dieser Stelle kurz besprechen.

Oxydationen. Unter Oxydation im engeren Sinne versteht man die Überführung einer sauerstoffärmeren in eine sauerstoffreichere Verbindung. Ferrooxyd geht durch Glühen an der Luft in Ferrioxyd über:

$$2\,FeO + O = Fe_2O_3$$

Durch Lösen dieser beiden Oxyde in Salzsäure liefert das Ferrooxyd Ferrochlorid, das Ferrioxyd Ferrichlorid:

$$\underset{\text{Ferrooxyd}}{Fe\,O} + 2\,HCl = \underset{\text{Ferrochlorid}}{Fe\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Ferrioxyd}}{\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\begin{matrix}=O\\>O\\=O\end{matrix}} + 6\,HCl = \underset{\text{Ferrichlorid}}{2\,Fe\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\-Cl\end{matrix}} + 3\,H_2O$$

Da aber das aus Ferrooxyd erhaltene Ferrochlorid durch Zusatz von Chlor leicht in das aus Ferrioxyd erhaltene Ferrichlorid übergeführt wird, so nennt man diesen Vorgang ebenfalls eine Oxydation, obgleich Sauerstoff nicht mit ins Spiel gezogen wird.

Die häufigsten Oxydationsmittel sind:

1. Halogene,
2. Salpetersäure,
3. Wasserstoffperoxyd,
4. Kaliumpermanganat,
5. Kaliumdichromat.

1. Die oxydierende Wirkung der Halogene beruht entweder auf der direkten Anlagerung derselben:

$$2\,Fe\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix} + Cl_2 = 2\,Fe\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\-Cl\end{matrix}$$

oder das Halogen wirkt bei Gegenwart von Wasser zersetzend auf dieses ein, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Freisetzung des Sauerstoffs:

$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O$$

So verläuft die Oxydation des Ferrosulfates durch Chlorwasser nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}FeSO_4\\FeSO_4\end{matrix} + H_2SO_4 + Cl_2 = 2\,HCl + \begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\begin{matrix}=SO_4\\>SO_4\\=SO_4\end{matrix}$$

2. Die oxydierende Wirkung der Salpetersäure beruht auf der Abspaltung des Anhydrids, welches dann in Stickoxyd und Sauerstoff zerfällt:

$$2\,HNO_3 = H_2O + N_2O_5$$
$$N_2O_5 = 2\,NO + 3\,O$$

Wollen wir z. B. Ferrosulfat mittels Salpetersäure in Ferrisulfat überführen, so müssen wir zu $2\,FeSO_4$ noch $1\,SO_4$ hinzufügen:

$$\begin{matrix} Fe = SO_4 \\ Fe = SO_4 \end{matrix} + SO_4 = \begin{matrix} Fe \begin{matrix} = SO_4 \\ > SO_4 \\ = SO_4 \end{matrix} \end{matrix}$$

Das hiezu nötige SO_4 erhalten wir aus Schwefelsäure, die wir der Lösung zusetzen, durch Oxydation ihrer Wasserstoffatome:

$$H_2SO_4 + O = H_2O + SO_4$$

Folglich würde die Reaktionsgleichung in der einfachsten Form sein:

$$\begin{matrix} FeSO_4 \\ FeSO_4 \end{matrix} + H_2SO_4 + O = H_2O + Fe_2(SO_4)_3$$

Da wir nun die Oxydation mittels Salpetersäure vornehmen und diese drei Sauerstoffatome abspaltet, so wird der wahre Vorgang durch die Gleichung:

$$6\,FeSO_4 + 2\,HNO_3 + 3\,H_2SO_4 = 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,Fe_2(SO_4)_3$$

dargestellt.

3. Die oxydierende Wirkung des Wasserstoffperoxyds beruht auf dem Zerfall des letzteren in Wasser und Sauerstoff:

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

z. B.

$$2\,FeCl_2 + 2\,HCl + H_2O_2 = 2\,H_2O + 2\,FeCl_3$$

4. Die oxydierende Wirkung der Permangansäure beruht auf der Abspaltung des Anhydrids, welches dann in Manganooxyd und Sauerstoff zerfällt:

$$2\,HMnO_4 = H_2O + Mn_2O_7$$
$$Mn_2O_7 = 2\,MnO + 5\,O$$

Setzt man zu einer s a u r e n, farblosen Ferrosulfatlösung die intensiv rot gefärbte Kaliumpermanganatlösung tropfenweise zu, so verschwindet beim Umrühren die rote Farbe augenblicklich, um erst bleibend aufzutreten, wenn alles Ferrosalz in Ferrisalz verwandelt ist. Das Auftreten der roten Farbe des Permanganates zeigt also die beendigte Oxydation des Ferrosalzes an. Die sich hier abspielende Reaktion läßt sich am einfachsten durch folgendes Schema darstellen:

$$2\,KMnO_4 + 10\,FeO = K_2O + 2\,MnO + 5\,Fe_2O_3$$

Es muß jedoch genügend Säure vorhanden sein, um die gebildeten Oxyde zu lösen. Der wahre Vorgang ist daher:

$$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$$

In alkalischer Lösung verläuft die Reaktion anders; die Permangansäure wird unter Abgabe von 3 Atomen Sauerstoff nur bis MnO_2 reduziert:

$$2\,HMnO_4 = H_2O + Mn_2O_7$$
$$Mn_2O_7 = 2\,MnO_2 + 3\,O$$

5. Die oxydierende Wirkung der Chromsäure beruht auf dem Zerfall des orange-roten Chromsäureanhydrids in Sauerstoff und grünes Chromoxyd:

$$2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + 3\,O$$

So werden Ferrosalze in saurer Lösung sofort durch Chromsäure in der Kälte zu Ferrisalzen oxydiert:

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3$$

Zu dieser Oxydation wendet man das Kaliumdichromat und eine Mineralsäure an, welch letztere den Zweck hat, zunächst die Chromsäure in Freiheit zu setzen und dann die gebildeten Oxyde zu lösen. Die Oxydation des Ferrosulfates zu Ferrisulfat wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,FeSO_4 + 7\,H_2SO_4 = 7\,H_2O + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Fe_2(SO_4)_3$$

Reduktionen. Unter Reduktion im engeren Sinne versteht man die Überführung einer sauerstoffreicheren in eine sauerstoffärmere, oder sauerstoffreie Verbindung. Das Ferrioxyd geht, durch Glühen mit Kohle, zunächst in Ferrooxyd und schließlich in metallisches Eisen über:

$$Fe_2O_3 + C = CO + 2\,FeO$$
$$2\,FeO + 2\,C = 2\,CO + 2\,Fe$$

Ebenso nennt man Reduktion die Zurückverwandlung eines Derivates der höheren in ein solches der niedrigeren Oxyde, wie z. B. die des Ferrichlorides in Ferrochlorid durch Chlorentzug:

$$FeCl_3 - Cl = FeCl_2$$

Die wichtigsten Reduktionsmittel sind:

1. naszierender Wasserstoff,
2. schweflige Säure,
3. Schwefelwasserstoff,
4. Zinnchlorür,
5. Jodwasserstoff.

1. **Reduktionen mittels naszierenden Wasserstoffs** führt man in **saurer** und **alkalischer** Lösung aus.

a) In saurer Lösung durch Anwendung von Zink etc.

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

So läßt sich Chlorsilber leicht zu Metall reduzieren:

$$2\,AgCl + Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,HCl + Ag_2$$

und arsenige Säure in Arsenwasserstoff verwandeln:

$$As_2O_3 + 6\,Zn + 6\,H_2SO_4 = 6\,ZnSO_4 + 3\,H_2O + 2\,AsH_3$$

b) In alkalischer Lösung mittels Zink, Aluminium, Natriumamalgam oder am besten durch Anwendung der Devardaschen Legierung $\left\{\begin{array}{l} Cu = 50, \\ Zn = \ \ 5, \\ Al = 45, \end{array}\right.$ welche so spröde ist, daß sie ohne Mühe im Mörser pulverisiert werden kann, was die Anwendung kleiner Quantitäten derselben sehr erleichtert. Auch diese Reaktion gründet sich auf Bildung von naszierendem Wasserstoff:

$$Zn + 2\,NaOH = Zn(ONa)_2 + H_2$$
$$2\,Al + 6\,NaOH = 3\,Al(ONa)_3 + 3\,H_2$$

Bei Anwendung der Devardaschen Legierung kommt die elektrische Wirkung mit ins Spiel, wodurch die Reduktionen viel rascher zu Ende geführt werden als bei alleiniger Anwendung von Zink oder Aluminium. Nitrate und Chlorate lassen sich mit der Devardaschen Legierung und nur einigen Tropfen Kali- oder Natronlauge in wenigen Minuten reduzieren; auch in neutraler Lösung gelingt die Reduktion, aber sie dauert wesentlich länger:

$$KNO_3 + 4\,Zn + 7\,KOH = 4\,Zn(OK)_2 + 2\,H_2O + NH_3$$
$$KClO_3 + 3\,Zn + 6\,KOH = 3\,Zn(OK)_2 + 3\,H_2O + KCl$$

2. **Die Reduktion mittels schwefliger Säure** führt man in mäßig saurer Lösung aus; sie beruht darauf, daß SO_2 leicht unter Aufnahme von Sauerstoff in SO_3 übergeht: $SO_2 + O = SO_3$, welch letzteres mit Wasser Schwefelsäure liefert.

Ferrisalze werden leicht durch dieses Reagens reduziert:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O + SO_2 = 2\,H_2SO_4 + 2\,FeSO_4$$

Ebenso werden Arsensäure und viele andere Substanzen durch SO_2 glatt reduziert:

$$As_2O_5 + 2\,H_2O + 2\,SO_2 = 2\,H_2SO_4 + As_2O_3$$

Man versetzt die zu reduzierende Lösung mit einem Überschuß von wässeriger schwefliger Säure, erhitzt zum Sieden und setzt, bei gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd, das Sieden so lange fort, bis das überschüssige Schwefeldioxyd vertrieben ist.

3. Die Reduktion mit Schwefelwasserstoff beruht auf der leichten Spaltung des letzteren in Wasserstoff und Schwefel:

$$H_2S = H_2 + S.$$

Man wendet diese Methode in der analytischen Chemie nicht oft an, wegen des schwer zu filtrierenden Schwefels. Viele Metalle werden aus schwach saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt. Enthält aber die Lösung zugleich oxydierende Substanzen, wie Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure etc., so werden diese durch den Schwefelwasserstoff, unter Abscheidung von Schwefel, reduziert. Das erhaltene Sulfid wird dadurch stark mit Schwefel verunreinigt, was die weitere Untersuchung des ersteren sehr erschwert. Enthält die Lösung kein fällbares Metall, aber oxydierende Substanzen, so fällt dennoch Schwefel aus. Nun kann man im Zweifel sein, ob nicht doch dem Schwefel ein Sulfid beigemengt sei, und ist deshalb genötigt, den Niederschlag weiter zu untersuchen, was erspart bleibt, wenn man die oxydierenden Substanzen vorher zerstört.

Schwefelwasserstoff reduziert:

Halogene : $H_2S + Cl_2 = 2\,HCl + S$
Salpetersäure : $2\,HNO_3 + 3\,H_2S = 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,S$
Chlorsäure : $HClO_3 + 3\,H_2S = 3\,H_2O + HCl + 3S$
Ferrisalze : $2\,FeCl_3 + H_2S = 2\,HCl + 2\,FeCl_2 + S$
Chromsäure : $2\,CrO_3 + 3\,H_2S = 3\,H_2O + Cr_2O_3 + 3\,S$
Permangansäure: $2\,HMnO_4 + 5\,H_2S = 6\,H_2O + 2\,MnO + 5\,S$ u. a. m.

4. Reduktionen mit Zinnchlorür werden meist in saurer Lösung vorgenommen: Die Reduktion beruht darauf, daß das Zinndichlorid mit Leichtigkeit in Zinntetrachlorid übergeht

$$Sn\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix} + Cl_2 = SnCl_4$$

So werden Ferrisalze, Chromate, Permanganate, Merkurisalze und viele andere reduziert:

$$\underset{\text{gelb}}{2\,FeCl_3} + SnCl_2 = \underset{\text{farblos}}{SnCl_4} + \underset{\text{grünlich}}{2\,FeCl_2}$$

$$\underset{\text{orange}}{2\,CrO_3} + 12\,HCl + 3\,SnCl_2 = 3\,SnCl_4 + 6\,H_2O + \underset{\text{grün}}{2\,CrCl_3}$$

$$\underset{\substack{\text{Merkurichlorid}\\\text{farblos}}}{2\,HgCl_2} + SnCl_2 = SnCl_4 + \underset{\text{weiße Fällung}}{Hg_2Cl_2}$$

$$\underset{\substack{\text{Merkurochlorid}\\\text{farblos}}}{Hg_2Cl_2} + SnCl_2 = SnCl_4 + \underset{\text{graue Fällung}}{Hg_2}$$

5. Auch der Jodwasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel, indem er leicht in Wasserstoff und Jod zerfällt:

$$HJ = H + J$$

Ferrisalze werden auf diese Weise unter gewissen Bedingungen (Seite 10) quantitativ zu **Ferrosalzen** reduziert:

$$2\ FeCl_3 + 2\ HJ = 2\ HCl + 2\ FeCl_2 + J_2$$

Da aber Jod ein Oxydationsmittel ist, so kann unter Umständen das Ferrosalz wieder in Ferrisalz verwandelt werden; die Reaktion wird alsdann nicht quantitativ verlaufen.

Es ist aber für den Analytiker von der allergrößten Wichtigkeit, alle Reaktionen so anzustellen, daß sie möglichst quantitativ ausfallen.

Wie dies durch Änderung der Versuchsbedingungen erreicht werden kann, lehrt

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Läßt man z. B. auf Phosphortrichlorid in der Kälte Chlor einwirken, so bildet sich das feste Phosphorpentachlorid:

$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$

Erhitzt man aber das Phosphorpentachlorid, so zerfällt es wieder in Chlor und Phosphortrichlorid:

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$

Die Reaktion ist demnach umkehrbar, und man bezeichnet dies, indem man die Reaktionsgleichung wie folgt schreibt:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

Wir benützen statt des Gleichheitszeichens zwei entgegengesetzt gerichtete Pfeile, die andeuten, daß die Reaktion im Sinne von links nach rechts oder aber von rechts nach links verlaufen kann. Wie das Phosphorpentachlorid, so gibt es eine sehr große Anzahl anderer Körper, welche beim Erhitzen in ihre Komponenten zerfallen, um beim Abkühlen wieder zur Verbindung zusammenzutreten.

Dissoziation: Eigenschaft [illegible] Körper beim Erhitzen in ihre Komponenten zu zerfallen um beim Abkühlen wieder zur Verbindung zusammen zu treten.

St. Claire Deville (1857) bezeichnete diese Erscheinung mit dem Namen Dissoziation. So wird das Chlorammonium beim Vergasen in Ammoniak und Chlorwasserstoff dissoziiert, und zwar nimmt die Dissoziation mit steigender Temperatur zu, um bei genügend hoher Hitze vollständig zu werden. **Für jede Temperatur ist das Verhältnis des nichtdissoziierten zum dissoziierten Anteil konstant.**

Kehren wir zu unserem ersten Beispiel, dem Phosphorpentachlorid, zurück.

Bezeichnet man die Anzahl Molekel unzersetzten Phosphorpentachlorides pro Liter mit $[PCl_5]$, mit $[PCl_3]$ die Anzahl Molekel Phosphortrichlorid, mit $[Cl_2]$ die Anzahl Molekel Chlor, so ist der Quotient:

$$\frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} \text{ bei gleicher Temperatur konstant.}$$

Wollen wir daher Phosphorpentachlorid vergasen, so daß eine möglichst geringe Dissoziation eintritt, so gibt uns obige Gleichung sofort Auskunft, wie man zu verfahren hat. Vergrößert man $[PCl_3]$ oder $[Cl_2]$, so muß $[PCl_5]$ größer werden, weil $\frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]}$ konstant ist, d. h. wir vergasen Phosphorpentachlorid in einer Atmosphäre von Phosphortrichlorid oder auch von Chlorgas. Auf diese Weise fand Würtz die Dichte des Phosphorpentachlorides zu 6·80—7·42 statt der berechneten Zahl 7·2.

In derselben Weise wie eine Dissoziation durch **Vergasen** stattfinden kann, so kann eine solche beim **Lösen** eintreten, und zwar nimmt in diesem Falle die Dissoziation mit **zunehmender Verdünnung zu.** Löst man z. B. das in Staßfurt vorkommende Mineral Karnallit ($MgCl_2$, $KCl + 6\,H_2O$) in Wasser und läßt kristallisieren, so wird **kein Karnallit mehr ausgeschieden, sondern Chlorkalium.** Der Karnallit ist in der wässerigen Lösung dissoziiert worden in sehr leicht lösliches Magnesiumchlorid und das verhältnismäßig schwer lösliche Chlorkalium:

$$MgCl_2,\ KCl \rightleftarrows MgCl_2 + KCl$$

welches sich beim Verdunsten der Lösung ausscheidet. Für jede Konzentration ist der Grad der Dissoziation konstant: Bezeichnet man die Anzahl Molekel unzersetzten Karnallits pro Liter mit $[MgCl_2, KCl]$, die des Magnesiumchlorids mit $[MgCl_2]$ und die des Chlorkaliums mit $[KCl]$, so gilt wiederum die Gleichung:

$$\frac{[MgCl_2] \cdot [KCl]}{[MgCl_2,\ KCl]} = \text{konstant.}$$

Wollen wir also Karnallit umkristallisieren, so müssen wir nach obiger Gleichung $[MgCl_2]$ oder $[KCl]$ [1]) vergrößern, wodurch $[MgCl_2, KCl]$ vergrößert wird. Da aber die Lösung bereits mit Karnallit gesättigt ist, so muß jede Vergrößerung von $[MgCl_2, KCl]$ eine Ausscheidung von Karnallit bedingen. In Staßfurt wird in der Tat das Mineral aus einer 23%igen Magnesiumchloridlösung umkristallisiert.

Die auf Seite 8 erwähnte Reduktion von Ferrisalzen mittels Jodwasserstoff stellt ebenfalls eine umkehrbare Reaktion dar:

---

[1]) In Wirklichkeit würde eine Vergrößerung von $[KCl]$ nicht zum Ziele führen, weil das Chlorkalium schwerer löslich ist als Karnallit und als Magnesiumchlorid.

$$2\,FeCl_3 + 2\,HJ \rightleftarrows 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + J_2$$

und es gilt für jeden Konzentrationsgrad die Beziehung:

$$\frac{[FeCl_2]^2 \,.\, [HCl]^2 \,.\, [J_2]}{[FeCl_3]^2 \,.\, [HJ]^2} = \text{konstant.}$$

Will man die Reaktion im Sinne von links nach rechts quantitativ verlaufen lassen, so muß die Konzentration des HJ [1]) vergrößert werden, wodurch die des $FeCl_3$ kleiner wird. Es läßt sich tatsächlich, durch Anwendung eines großen Überschusses von HJ, das Ferrisalz quantitativ zu Ferrosalz reduzieren, und man verwendet diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Eisens.

Dieses Gesetz der chemischen Massenwirkung, welches 1867 zuerst von Guldberg & Waage ausgesprochen wurde, gilt für alle umkehrbaren Reaktionen, gleichgültig ob sie sich beim Vergasen oder beim Lösen abspielen.

Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Schaltet man zwischen die Polenden einer elektrischen Batterie festes Steinsalz oder reines destilliertes Wasser, so wird in der Drahtleitung kein Strom zu konstatieren sein: ein in die Drahtleitung eingeschalteter dünner Platindraht wird nicht glühen. Das feste Steinsalz sowie das destillierte Wasser sind Nichtleiter oder richtiger sehr schlechte Leiter der Elektrizität. Löst man aber das Steinsalz in destilliertem Wasser und schaltet die Lösung zwischen die beiden Polenden der elektrischen Batterie ein, so wird der kleine Platindraht lebhaft glühen, beweisend, daß die Lösung des Kochsalzes ein guter Leiter, ein Elektrolyt ist. Dadurch ist erwiesen, daß beim Lösen des nicht leitenden festen Steinsalzes in nicht leitendem Wasser eine wesentliche Veränderung des ersteren vor sich gegangen ist. Die gleiche Beobachtung können wir mit allen Säuren, Basen und Salzen machen. In wasserfreiem, festem Zustande sind sie Nichtelektrolyte, in wässeriger Lösung [2]) dagegen Elektrolyte. Diese Erscheinung läßt sich leicht durch die von Arrhenius (1887) [3]) ausgesprochene Theorie der elektrolytischen Dissoziation erklären. Danach zerfallen alle Elektrolyte in wässeriger Lösung zum Teil in elektrisch geladene Individuen, in Ionen; und zwar nimmt die Dissoziation mit der Verdünnung zu, um bei sehr großer Verdünnung praktisch vollständig zu werden. Für jeden Verdünnungsgrad besteht

[1]) Es soll das Ferrichlorid zu Ferrochlorid reduziert, d. h. $[FeCl_3]$ möglichst klein gemacht werden. Wollte man den Jodwasserstoff oxydieren, so müßte man selbstverständlich $[FeCl_3]$ möglichst vergrößern, wodurch [HJ] praktisch gleich Null würde.

[2]) Auch im geschmolzenem Zustande sind sie Elektrolyte.

[3]) Z f. phys. Ch. I, S. 631.

in der Lösung ein bestimmter Gleichgewichtszustand, so daß auch hier wiederum das chemische Massenwirkungsgesetz zur Geltung kommt.

Löst man das unelektrische Steinsalz in Wasser, so zerfällt es nach der Gleichung:

$$NaCl \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl}$$

in elektropositiv geladene Natrium- und elektronegativ geladene Chlorionen und es gilt für eine bestimmte Konzentration die Beziehung:

$$\frac{[Na] \,.\, [Cl]}{[NaCl]} = \text{konstant.}$$

Ähnlich wie das Steinsalz verhalten sich alle Salze, Säuren und Basen. So zerfällt das Natriumsulfat nach der Gleichung:

$$Na_2SO_4 \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{+}{Na} + \overset{--}{SO_4}$$

das Natriumhydroxyd:

$$NaOH \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}$$

Durch diese Theorie der elektrolytischen Dissoziation läßt sich der Vorgang der Elektrolyse in sehr einfacher Weise erklären. Taucht man die beiden Polenden einer Stromquelle in einen Elektrolyten, so wird das eine Polende, die Anode, mit positiver, das andere, die Kathode, mit negativer Elektrizität geladen sein. Die elektropositive Anode stößt die elektropositiven Ionen (Kationen) ab und zieht die elektronegativen Ionen (Anionen) an, welch letztere, sobald sie in Kontakt mit der Anode kommen, an diese ihre negative Elektrizität abgeben, unelektrisch werden und sich abscheiden. Derselbe Vorgang spielt sich an der Kathode ab, dort werden die elektropositiven Ionen (Kationen) abgeschieden.

An der Elektrolyse beteiligen sich nur die Ionen; die nichtdissoziierten Molekeln nehmen keinen Anteil daran. Wie der Transport der Elektrizität nur durch die Ionen vermittelt wird, so sind es auch die Ionen, welche in der großen Mehrzahl der Fälle die chemischen Reaktionen in wässeriger Lösung bedingen, und zwar verlaufen diese um so schneller, je größer die Konzentration der Ionen ist. Je mehr Ionen in der Volumeinheit vorhanden sind, desto besser wird die Lösung den Strom leiten, da nach dem Faradayschen Gesetz gleichwertige Ionen gleiche Elektrizitätsmengen transportieren.

Verhalten sich z. B. die elektrolytischen Leitfähigkeiten zweier Säuren, bei gleicher Konzentration, wie 2 : 1, so folgt daraus, daß die erste Säure nahezu doppelt so stark dissoziiert ist wie die zweite. Die erste Säure wird infolgedessen bei chemischen Umsetzungen rascher reagieren und deshalb nennen wir sie die stärkere Säure.

Aus der Leitfähigkeit eines Elektrolyten kann man den Grad seiner Dissoziation leicht berechnen.[1])

Die starken Säuren und Basen sind sehr stark dissoziiert (Dissoziationsgrad bei normaler Konzentration 70% und höher), während die schwachen Säuren (Essigsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure und Borsäure) sehr wenig dissoziiert sind; daher sind sie schlechte Stromleiter.

Dissoziationsgrad einiger Elektrolyte.

A. Säuren.

Säure $^1/_{10}$ normal	Dissoziationsgrad.	Säure $^1/_{10}$ normal	Dissoziationsgrad.
HCl	ca. 93%	H_3PO_3	44%
HBr		HJO_4	29%
HJ		H_3PO_4	20%
HNO_3		Weinsäure ($^1/_{32}$ n.)	20%
$HClO_3$		HF	13%
$HClO_4$		Essigsäure	1·3%
HCNS		Kohlensäure	0·174%
Oxalsäure ($^1/_{32}$ n.)	65%	Schwefelwasserstoffsäure	0·075%
$^1/_2$ H_2SO_4	ca. 62%	Blausäure unter	0·05%
$^1/_2$ H_2SeO_4		Borsäure	0·013%
$^1/_2$ H_3PO_4	ca. 50%		

B. Basen.

Base $^1/_{10}$ normal	Dissoziationsgrad.
KOH	94%
NaOH	90%
NH_4OH	1·3%

C. Salze.

Salz $^1/_{10}$ normal	Dissoziationsgrad.
KCl	93%
NaCl	92%
NH_4Cl	93%

Aus dieser Zusammenstellung erhellt, daß beispielsweise die mäßig konzentrierte Schwefelsäure nur halb so stark ist wie die Chlorwasserstoffsäure derselben Konzentration; Essigsäure sogar 100mal schwächer wie die Halogenwasserstoffsäuren. Bei den Basen fällt der enorme Unterschied in der Stärke der Kali- resp. Natronlauge gegenüber dem Ammoniak auf. Die Ammoniumsalze dagegen sind ebenso stark dissoziiert, wie die Salze der fixen Alkalien. Elektrolyte, welche in wässeriger Lösung mehrwertige Ionen besitzen, unterliegen beim Auflösen einer stufenweisen Dissoziation, so zerfällt die Schwefelsäure in konzentrierter Lösung im Sinne der Gleichung:

[1]) Nernst, Lehrbuch, Seite 466.

$$H_2SO_4 \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{HSO_4}$$

in $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{HSO_4}$-Ionen, welch letztere bei zunehmender Verdünnung der Lösung allmählich in $\overset{+}{H}$- und $\overset{--}{SO_4}$-Ionen zerfallen, so daß in stark verdünnten Lösungen neben wenig undissoziierten H_2SO_4-Molekeln nur noch $\overset{+}{H}$- und $\overset{--}{SO_4}$-Ionen vorkommen.

Bei mehrbasischen schwachen Säuren (Kohlensäure, Schwefelwasserstoffsäure etc.) wird bei noch so weitgehender Verdünnung die zweite Stufe der Dissoziation kaum erreicht; so zerfällt die Kohlensäure hauptsächlich nach dem Vorgang:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{HCO_3}$$

Der Zerfall der zweiten Stufe

$$HCO_3 \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{--}{CO_3}$$

ist verschwindend klein.

Ebenso verhält sich die Schwefelwasserstoffsäure; sie zerfällt größtenteils nach der Gleichung:

$$H_2S \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{SH}$$

und nur in verschwindend kleiner Menge nach der zweiten Stufe

$$SH \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{--}{S}$$

Ganz anders verhalten sich die Neutralsalze der schwachen Säuren. Diese zerfallen fast ganz in positive Metall- und negative, zweiwertige Säureionen:

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{+}{Na} + \overset{--}{CO_3}$$

$$Na_2S \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{+}{Na} + \overset{--}{S}$$

Die Folge hievon ist, daß die freien schwachen Säuren in wässeriger Lösung in mancher Hinsicht anders reagieren, wie ihre Salze. (Vergleiche Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure.)

Beeinflussung der Ionisation von Elektrolyten durch Konzentrationsänderungen.

Befindet sich in v Litern 1 Grammolekel eines schwachen Elektrolytes (z. B. Ammoniak) gelöst, so wird dieses teilweise nach der Gleichung:

$$NH_4OH \rightleftarrows \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{OH}$$

in Ammonium- und Hydroxylionen zerfallen. Nehmen wir nun an,

es seien α Grammolekeln der Base im Sinne obiger Gleichung dissoziiert, so beträgt der nicht dissoziierte Anteil $1-\alpha$.

In einem Liter sind daher:

$$\begin{array}{ccc} \text{nicht dissoziiert} & & \text{dissoziiert} \\ NH_4OH & \rightleftarrows & \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{OH} \\ \frac{1-\alpha}{v} & & \frac{\alpha}{v} \quad \frac{\alpha}{v} \end{array}$$

und nach den Massenwirkungsgesetz ist:

$$k \cdot \frac{1-\alpha}{v} = \frac{\alpha^2}{v^2}$$

$$k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v}$$

Die Konstante k nennt man die „Dissoziations- oder Affinitätskonstante"; sie ist von der Verdünnung unabhängig und für jeden Elektrolyten eine charakteristische Größe.

Fügt man nun zu der Lösung der Base noch n NH_4-Ionen (Zusatz von festem NH_4Cl), wobei n sehr viel größer ist als α, so wird der Dissoziationsgrad der Base ganz bedeutend vermindert werden, und zwar von α auf α_1, einen Wert, der sich wie folgt berechnen läßt.

In der Lösung sind pro Liter vorhanden:

$$\begin{array}{ccc} \text{nicht dissoziiert} & & \text{dissoziiert} \\ NH_4OH & \rightleftarrows & \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{OH} \\ \frac{1-\alpha_1}{v} & & \frac{\alpha_1+n}{v} + \frac{\alpha_1}{v} \end{array}$$

daher ist:

$$k = \frac{(\alpha_1 + n)\,\alpha_1}{(1-\alpha_1)\,v}$$

Sind k und n bekannt, so berechnet sich α_1 zu:

$$\alpha_1 = \frac{-(n+vk) \pm \sqrt{(n+vk)^2 + 4\,vk}}{2}$$

Wenden wir dies auf eine $^1/_{10}$ normale Ammoniaklösung an. Der Dissoziationsgrad des Ammoniaks ist dann 0·0132, d. i. das Ammoniak ist zu 1·32% dissoziiert, die Dissoziationskonstante des Ammoniaks ist = 0·000018 und v = 10. Setzt man zu 10 Litern Ammoniaklösung 2 Grammolekeln NH_4Cl (= 107·08 *gr*), so entsprechen diese, da Chlorammonium in $^1/_{10}$ normaler Lösung zu 93% dissoziiert ist [1]): 2 . 0·93 = 1·86 NH_4-Ionen. Führt man diese Werte in die obige Gleichung ein, so berechnet sich $\alpha_1 = 0{\cdot}00009$, d. h. die Dissoziation des Ammoniaks ist durch den

[1]) Vergl. Seite 12.

Zusatz des Chlorammoniums von 1·32% auf 0·009% zurückgedrängt worden; die Lösung ist nun so arm an Hydroxylionen, daß Magnesiumsalze durch sie nicht mehr gefällt werden. (Vergl. Seite 55.)

In ähnlicher Weise läßt sich die Dissoziation der schwachen Säuren vermindern, nicht aber die der starken Säuren, weil diese ebenso stark dissoziiert sind wie ihre Salze.

Ionenreaktionen.

Wie bereits erwähnt, ist die große Mehrzahl der in wässeriger Lösung sich abspielenden Reaktionen, Ionenreaktionen.

Versetzt man Chlorwasserstoffsäure oder irgend ein in Wasser lösliches Chlorid mit Silbernitrat, so scheidet sich aus den verdünntesten Lösungen ein weißer, käsiger Niederschlag von Chlorsilber ab:

$$\overset{+}{R} + \overset{-}{Cl} + \overset{+}{Ag} + \overset{-}{NO_3} = AgCl + \overset{+}{R} + \overset{-}{NO_3}$$

In der Lösung sind Ionen und nichtdissoziierte Salze vorhanden. Die elektropositiven Silberionen treten mit den elektronegativen Chlorionen zusammen unter Bildung von unelektrischem Chlorsilber, welches, da es unlöslich ist, ausfällt und dadurch den Gleichgewichtszustand in der Lösung stört. Dieser wird wiederhergestellt, indem die übrigbleibenden nichtdissoziierten RCl- und $AgNO_3$-Molekeln dissoziiert werden, wobei sich von neuem Chlorsilber ausscheidet etc., bis alles Chlor aus der Lösung entfernt ist.

Entfernen wir in obiger Gleichung die R und NO_3, die ja keinen Anteil an der Reaktion nehmen, so gestaltet sich die Gleichung in der einfachsten Form so:

$$\overset{-}{Cl} + \overset{+}{Ag} = AgCl$$

Silberion ist ein Reagens auf Chlorion.

Nicht alle Chlorverbindungen geben mit Silberionen Silberchlorid, sondern nur die, welche beim Lösen in Wasser Chlorionen in die Lösung schicken.

Versetzt man Kaliumchlorat ($KClO_3$) mit Silbernitratlösung, so entsteht keine Fällung, und damit ist bewiesen, daß die Kaliumchloratlösung keine Chlorionen enthält.

Unterwirft man das Kaliumchlorat der Elektrolyse, so wandert das Kalium nach der Kathode und die Atomgruppe ClO_3 nach der Anode, folglich zerfällt das Salz beim Lösen in Wasser in K- und ClO_3-Ionen:

$$KClO_3 \rightleftarrows \overset{+}{K} + \overset{-}{ClO_3}$$

Die Elektrolyse bietet also ein bequemes Mittel, um die Ionengattungen festzustellen. Es ist aber zu bemerken, daß die bei der Elektrolyse abgeschiedenen Atomkomplexe, wie SO_4, NH_4 etc., fast immer sekundären Reaktionen unterworfen sind, so daß diese Ionen, nach der Entladung, an den Elektroden, in Form von Spaltstücken des ursprünglich vorhandenen Ions auftreten. Die bei der Elektrolyse von Sulfaten an der Anode entladenen SO_4-Ionen zersetzen das Wasser unter Entwicklung von Sauerstoff, während Schwefelsäure in der Lösung bleibt:

$$2\,SO_4 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + O_2$$

Ebensowenig erhält man an der Kathode das bei der Elektrolyse abgeschiedene Ammonium (NH_4) als solches, sondern die Spaltungsprodukte Ammoniak und Wasserstoff.

Komplexe Ionen.

Auf Seite 2 lernten wir eine Reaktion auf Ferrosalze kennen, nämlich die Fällbarkeit derselben mittels Natronlauge. Es entsteht eine grünlichweiße Fällung von $Fe(OH)_2$. Diese Reaktion ist eine Ionenreaktion; sie verläuft nach dem Schema:

$$\overset{++}{Fe} + \overset{--}{Cl_2} + 2\,\overset{+}{Na} + \overset{-}{OH} = 2\,\overset{+}{Na} + 2\,\overset{-}{Cl} + Fe(OH)_2$$

welches nach Eliminierung der an der Reaktion nicht beteiligten Ionen (Na und Cl) in die einfache Form übergeht:

$$\overset{++}{Fe} + 2\,\overset{-}{OH} = Fe(OH)_2$$

Hydroxylion ist ein Reagens auf Ferroion.

Kocht man das Ferrohydroxyd mit Cyankaliumlösung, so löst es sich auf unter Bildung des Ferrocyankaliums, ein Salz von der Zusammensetzung $K_4Fe(CN)_6$. Dieses Salz ist kein Ferrosalz mehr; es gibt keine Eisenreaktionen, dagegen alle Reaktionen des Kaliumions. Es ist das Kaliumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure ($H_4[Fe(CN)_6]$).

Beim Lösen in Wasser erleidet es elektrolytische Dissoziation:

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 4\,\overset{+}{K} + [\overset{----}{Fe(CN)_6}]$$

Das Eisen bildet hier einen integrierenden Bestandteil des komplexen Ferrocyanions ($[Fe(CN)_6]$. Dieses Ion wandert bei der Elektrolyse von Ferrocyaniden stets zur Anode und gibt mit Reagentien charakteristische Reaktionen. (Vergl. Ferrocyanwasserstoffsäure.)

In der Chemie gibt es eine sehr große Anzahl solcher komplexen Ionen, welche alle durch typische Reaktionen gekennzeichnet sind. In unseren Formeln sind sie durch eckige Einklammerung kenntlich gemacht.

Es ist somit eine der wichtigsten Aufgaben der qualitativen analytischen Chemie, Reaktionen für sämtliche Ionen aufzufinden und ihre Trennung zu lehren. Wir müssen danach trachten, die Ionen in unlösliche Niederschläge zu verwandeln oder in Form eines Gases aus der Lösung abzuscheiden.

Löslichkeitsprodukt.

Handelt es sich um die Abscheidung eines Ions in Form eines unlöslichen Niederschlages, so müssen wir uns überlegen, wie die Fällung am besten auszuführen ist. Sollen wir trachten, genau die berechnete Menge des Reagens oder einen Überschuß zu verwenden? Angenommen, es handle sich um die Abscheidung von SO_4-Ionen aus einer Lösung, so fügen wir Baryumchlorid hinzu, wobei sich das sehr schwer lösliche Baryumsulfat bildet und abscheidet. Da nun kein Niederschlag völlig unlöslich ist, so wird ein kleiner Teil des Baryumsulfates in Lösung bleiben. Die Lösung ist aber damit gesättigt und enthält nur eine sehr kleine Menge nichtdissoziierten Baryumsulfates, nebst Ba- und SO_4-Ionen:

$$BaSO_4 \rightleftarrows \overset{++}{Ba} + \overset{--}{SO_4}$$

Bezeichnen wir nun die Konzentration des $BaSO_4$ mit $[BaSO_4]$, die des Ba mit [Ba] und die des SO_4 mit $[SO_4]$, so gilt für eine bestimmte Temperatur die Gleichung:

$$[Ba] \,.\, [SO_4] = [BaSO_4] \,.\, k$$

Vergrößern wir die Konzentration der Ba-Ionen, also [Ba], so wird $[BaSO_4]$ vergrößert; da aber die Lösung bereits mit Baryumsulfat gesättigt ist, so bedingt jede Vergrößerung von $[BaSO_4]$ eine neue Abscheidung von Baryumsulfat. Dasselbe würde man erreichen durch Vergrößern von $[SO_4]$, also durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure. Es handelt sich hier jedoch um die Abscheidung des SO_4, und deshalb fügen wir Baryumchlorid hinzu. Man nennt das Produkt $[Ba] \,.\, [SO_4]$, welches, wenn überschritten, eine Übersättigung der Lösung in bezug auf den festen Körper (in diesem Falle das Baryumsulfat) und infolgedessen eine Ausscheidung dieses Körpers bedingt, das **Löslichkeitsprodukt.** Ist das Löslichkeitsprodukt nicht erreicht, so wirkt die Flüssigkeit lösend auf den festen Körper. Hieraus ergibt sich die wichtige Regel für die Verminderung der Löslichkeit eines Salzes: Man erhöhe die Konzentration eines der im Salze befindlichen Ionen, d. h. man wende einen Überschuß des Fällungsmittels an.[1])

[1]) Vergl. Ostwald, Die wissenschaftl. Grundlagen d. analyt. Ch. 1894, S. 72.

Die Größe des Überschusses wird natürlich von der Löslichkeit des betreffenden Salzes abhängig sein. Für Baryumsulfat z. B. genügt ein sehr kleiner Überschuß an Ba- oder SO_4-Ionen, für Bleisulfat dagegen ist, wegen der größeren Löslichkeit desselben, weit mehr der überschüssigen Pb- oder SO_4-Ionen nötig.

Um den erzeugten Niederschlag weiter untersuchen zu können, muß er von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt werden und es gilt die Regel: Es richtet sich die Größe des Filters stets nach der Größe des Niederschlages, nicht nach der Menge der Flüssigkeit. In Fällen, in denen es sich um den Nachweis geringer Spuren handelt, ist man oft genötigt, große Mengen Substanz zu verarbeiten, welche eine entsprechend große Flüssigkeitsmenge zur Lösung erfordern. Scheidet man aus einer derartigen Lösung nur einige Milligramme des fraglichen Körpers ab und filtriert durch ein großes Filter, so ist es klar, daß der winzige Niederschlag, auf der großen Filterfläche verteilt, sich schwer weiter verarbeiten läßt.

Vor der Verarbeitung eines jeden Niederschlages muß derselbe vollständig von dem Filtrat befreit werden, was durch Auswaschen geschieht. Das Auswaschen setzt man mit der vorgeschriebenen Flüssigkeit fort, bis im Waschwasser der zu entfernende Körper nicht mehr nachgewiesen werden kann. Hat man z. B. eine Lösung von Natriumsulfat, worin Baryumkarbonat suspendiert ist, so muß nach der Filtration so lange mit Wasser gewaschen werden, bis alles Natriumsulfat entfernt ist, was daran erkannt wird, daß eine Probe des Waschwassers, mit Salzsäure angesäuert, auf Zusatz von Baryumchlorid keine Fällung mehr gibt. Ferner beachte man die Regel: Niemals mische man das Filtrat mit dem Waschwasser, weil dies eine unnötige Verdünnung des ersteren verursacht. Auch soll das Filter stets kleiner als der Trichter sein und nicht bis zum obersten Rande mit dem Niederschlag angefüllt werden, sondern man lasse stets 5 *mm* frei. Ferner vermeide man zu große Niederschläge, weil sonst das exakte Arbeiten sehr erschwert wird: Die Filtration dauert länger und ebenso das Auswaschen.

Nachweis von Säuren und Basen.

(Theorie der Indikatoren.[1])

Zur Nachweisung von Säuren und Basen pflegt man gewisse Farbstoffe anzuwenden, welche eine verschiedene Färbung geben, je nachdem sie mit der einen oder anderen dieser Körperklassen zusammentreffen:

[1]) Ostwald, Grundlagen d. anal. Ch. 1894, S. 104. Ferner Jul. Stieglitz, Chem. Zentralbl. 1904, S. 210.

Die saure Reaktion rührt stets von der Anwesenheit von Wasserstoffionen, die alkalische von Hydroxylionen her.

$$HCl \rightleftarrows \overset{-}{Cl} + \overset{+}{H} \quad \text{(sauer reagierend)}$$

$$NaOH \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH} \quad \text{(alkalisch reagierend).}$$

Als Indikator auf freie Wasserstoffionen (Säuren) wendet man das **Methylorange** an, welches sich wie eine schwache Säure verhält. Wir wollen sie der Einfachheit halber mit MH bezeichnen. Das nicht dissoziierte Molekel MH ist rosa, während das Anion M intensiv gelb gefärbt ist. Lösen wir daher Methylorange in Wasser, so zerfällt es in geringer Menge nach der Gleichung:

$$MH \rightleftarrows \overset{-}{M} + \overset{+}{H}$$

und da die Anionen M intensiv gelb gefärbt sind, so wird die Lösung, obgleich nur sehr wenige freie M-Ionen vorhanden sind, deutlich gelb gefärbt erscheinen. Findet aber eine geringe Anhäufung von Wasserstoffionen statt, wie dies immer der Fall ist bei Anwesenheit geringer Mengen einer starken Säure, so wird die Dissoziation zurückgedrängt und die Rosafarbe der nichtdissoziierten MH-Molekel kommt zum Vorschein. Durch schwache Säuren läßt sich ebenfalls die Dissoziation des Methylorange zurückdrängen, aber hiezu ist ein sehr großer Überschuß der schwachen Säure nötig. Methylorange ist daher ein empfindlicher Indikator für die starken, nicht aber für die schwachen Säuren, wie: Kohlensäure, Blausäure, Schwefelwasserstoff und die meisten organischen Säuren (Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure etc.).

Als Indikator auf freie Hydroxylionen (Basen) dient das **Phenolphtaleïn**, welches eine sehr schwache Säure ist, die wir mit PH bezeichnen wollen. Das nicht dissoziierte Molekel PH ist farblos, während das Anion P intensiv rot gefärbt ist.

Löst man Phenolphtaleïn in wässerigem Alkohol, so zerfällt es in sehr geringer Menge nach dem Schema:

$$PH \rightleftarrows \overset{-}{P} + \overset{+}{H}$$

und die Lösung erscheint farblos, weil sie nicht genügend P-Anionen enthält, um sich rot zu färben. Setzt man aber der Lösung eine starke Base hinzu, so bilden die entstandenen Hydroxylionen mit den wenigen freien Wasserstoffionen Wasser. Dadurch spaltet das PH weitere Wasserstoffionen ab, welche von den reichlich vorhandenen Hydroxylionen immer wieder in Wasser verwandelt werden, wodurch eine Anhäufung der rotgefärbten P-Anionen stattfindet; die Lösung wird rot gefärbt. Durch Zusatz von Säuren wird

selbstverständlich die Lösung wieder farblos, sogar durch die schwache Kohlensäure.

Außer diesen Indikatoren wendet man noch eine große Anzahl anderer an. Es seien noch erwähnt: **Lackmus** und **Lackmoïd**, die durch Säuren rot, durch Alkalien blau gefärbt werden, und **Kurkuma**, das durch Alkalien gebräunt, durch Säuren wieder gelb gefärbt wird.

Hydrolyse.

Sehr wichtig ist die zersetzende Wirkung des Wassers auf viele Salze (Hydrolyse). Entsprechend der Tatsache, daß Wasser ein schlechter Leiter der Elektrizität ist, ist dasselbe nur in geringem Grade elektrolytisch dissoziiert:

$$H_2O \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$$

Der Dissoziationsgrad beträgt nach den Messungen von Kohlrausch und Heidweiler[1]) bei 25° C $1{\cdot}05 \,.\, 10^{-7}$; d. h. 10,000.000 *l* Wasser enthalten ein Grammolekel dissoziiertes Wasser. Die Bedeutung dieser sehr kleinen Zahl wird weiter unten klar.

Hydrolytisch zersetzt werden:

I. Die Salze der schwachen Säuren mit starken Basen.

II. Die Salze der starken Säuren mit schwachen Basen.

III. Die Salze der schwachen Säuren mit schwachen Basen.

IV. Die Salze starker Basen mit starken Säuren werden nicht merklich hydrolysiert.

Daß Hydrolyse stattgefunden hat, erkennt man daran, daß die Lösung der Neutralsalze von Gruppe I alkalisch, die von Gruppe II sauer und die von Gruppe III bald sauer, bald alkalisch reagieren.

Die Ursache der Hydrolyse liegt in der Einwirkung des Wassers auf das gelöste Salz beziehungsweise auf dessen Ionen.

Da alle einbasischen Salze in wässeriger Lösung nahezu vollständig elektrolytisch dissoziiert sind (vgl. Seite 12).

$$\underset{\text{Salz}}{MS} \rightleftarrows \underset{\text{Metall}}{\overset{+}{M}} + \underset{\text{Säurerest}}{\overset{-}{S}}$$

so können wir in den Vorgang der Hydrolyse allgemein durch die Gleichung:

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch. 14, S. 317.

$$\underbrace{\overset{+}{M} + \overset{-}{S}}_{\text{Salz}} + H_2O \rightleftarrows \underbrace{MOH}_{\text{Base}} + \underbrace{SH}_{\text{Säure}}$$

darstellen.

Dem Massenwirkungsgesetz zufolge ist dann:

$$K = \frac{[MOH] \,.\, [SH]}{[M] \,.\, [S] \,.\, [H_2O]}$$

Da die Masse des Wassers in verdünnter Lösung als nicht variabel gelten darf, so kann in dieser Gleichung $[H_2O]$ weggelassen werden, es erhält hiedurch die Konstante K eine andere Größe:

$$K_h = \frac{[MOH] \,.\, [SH]}{[M] \,.\, [S]}$$

Nun erleidet die Base MOH und die Säure SH noch elektrolytische Dissoziation; ist die der Base vorwiegend, so reagiert die Lösung alkalisch, im umgekehrten Falle sauer.

I. Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren mit starken Basen.

Die bei der Hydrolyse entstehende Base ist nahezu vollständig, die Säure dagegen fast nicht elektrolytisch dissoziiert. Die obige Hydrolysengleichung wird also die Form annehmen:

$$K_h = \frac{[M] \,.\, [OH] \,.\, [SH]}{[M] \,.\, [S]}$$

Da aber der Dissoziationsgrad der starken Basen nahezu gleich ist dem der Salze (vgl. Seite 12), so fällt [M] im Zähler und Nenner heraus:

$$1)\ K_h = \frac{[OH] \,.\, [SH]}{[S]}$$

Wegen der vorwiegenden Konzentration der OH-Ionen müssen alle Salze dieser Kategorie in wässeriger Lösung alkalisch reagieren.

Hieher gehören die Alkalisalze der Cyanwasserstoffsäure, unterchlorigen Säure, Kohlensäure, Borsäure, Schwefelwasserstoffsäure etc.

Da nun [OH] die Basenkonzentration und [S] die Säurekonzentration darstellt, so können wir der Hydrolysengleichung die allgemeine Form:

$$1)\ K_h = \frac{[\text{Base}] \,.\, [\text{Säure}]}{[\text{Salz}]}$$

geben.

II. Hydrolyse von Salzen starker Säuren mit schwachen Basen.

Die bei der Hydrolyse entstehende Säure ist nahezu vollständig, die Base hingegen fast gar nicht elektrolytisch dissoziiert. Es ist demnach

$$2)\ K_h' = \frac{[MOH]\ .\ [S]\ .\ [H]}{[M]\ .\ [S]} = \frac{[MOH]\ .\ [H]}{[M]}$$

Alle zu dieser Kategorie gehörenden Salze müssen, wegen des Vorherrschens der Konzentration der H-Ionen, in wässeriger Lösung sauer reagieren.

Hieher gehören die Salze vieler aromatischer Amine, die Cupri-Ferri-Aluminiumsalze u. a. m.

Da [H] die Säurekonzentration und [M] die Salzkonzentration darstellen, so nimmt die Hydrolysengleichung dieselbe Form wie Gleichung 1 an.

$$2)\ K_h' = \frac{[\text{Base}]\ .\ [\text{Säure}]}{[\text{Salz}]}$$

Bei mehrsäurigen Basen erfolgt sowohl die elektrolytische als auch die hydrolytische Dissoziation stets stufenweise:

$$\text{elektrolytische Dissoziation}\left\{\begin{array}{l} BCl_3 \rightleftarrows \overset{+}{B}Cl_2 + \overset{-}{Cl} \\ \overset{+}{B}Cl_2 \rightleftarrows \overset{++}{B}Cl + 2\,\overset{-}{Cl} \\ \overset{++}{B}Cl \rightleftarrows \overset{+++}{B} + \overset{-}{Cl} \end{array}\right.$$

$$\text{Hydrolyse}\left\{\begin{array}{l} \overset{+}{B}Cl_2 + H_2O \rightleftarrows (BCl_2OH) + \overset{+}{H} \\ \overset{++}{B}Cl + 2\,H_2O \rightleftarrows (BCl(OH)_2) + 2\,\overset{+}{H} \\ \overset{+++}{B} + 3\,H_2O \rightleftarrows (B(OH)_3) + 3\,\overset{+}{H} \end{array}\right.$$

Die neutralen Ferri-, Aluminium-, Chromi-, Kupfersalze u. a. m. reagieren in wässeriger Lösung stark sauer. Dampft man eine solche Lösung zur Trockne, so entweicht sehr viel Chlorwasserstoffsäure und es hinterbleibt wasserunlösliches basisches Salz, welches nur durch Behandeln mit Säure in Lösung gebracht werden kann.

III. Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren mit schwachen Basen.

Die bei der Hydrolyse entstehende Säure und Base sind nur wenig, aber in verschiedenem Grade elektrolytisch dissoziiert, somit ist:

$$K_h'' = \frac{[\text{Base}] \,.\, [\text{Säure}]}{[M] \,.\, [S]} = \frac{[\text{Base}] \,.\, [\text{Säure}]}{[\text{Salz}]^2}$$

Überwiegt die elektrolytische Dissoziation der Säure die der Base, so wird die Lösung sauer, im umgekehrten Falle alkalisch reagieren.

Das neutrale Ferriacetat (also ein Salz einer schwachen Säure mit einer schwachen Base) wird in siedender wässeriger Lösung sehr weitgehend hydrolytisch gespalten:

$$\underset{\text{Ferriacetat}}{Fe(C_2H_3O_2)_3} + 2\,H_2O \rightleftarrows \underset{\text{bas. Ferriacetat}}{(Fe(OH)_2C_2H_3O_2)} + \underset{\text{Essigsäure}}{2\,C_2H_4O_2}$$

Dabei scheidet sich das basische Ferriacetat quantitativ aus und kann durch Filtrieren der heißen Lösung aus dieser entfernt werden. Läßt man aber die Lösung erkalten, so geht das basische Salz wieder in Lösung.

Sehr schön kann man die hydrolytische Wirkung des Wassers sowie das Gesetz der Massenwirkung durch folgenden Versuch veranschaulichen: Man versetzt eine konzentrierte, salzsaure Lösung von Antimonchlorid mit wenig Wasser, wobei eine starke Fällung von Antimonoxychlorid entsteht:

$$\begin{matrix} -\,Cl \\ Sb - Cl \\ -\,Cl \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O \rightleftarrows Sb \begin{matrix} /Cl \\ = O \end{matrix} + 2\,HCl$$

die sich auf Zusatz von wenig konzentrierter Salzsäure wieder löst. Bei weiterem Wasserzusatz fällt wiederum basisches Salz, das durch mehr Salzsäure wieder gelöst wird etc. Wie man sieht, verläuft die Reaktion, durch Erhöhung der Massenwirkung des Wassers, im Sinne der Gleichung von links nach rechts und durch Vermehrung der Konzentration der Salzsäure von rechts nach links.

IV. Hydrolyse von Salzen starker Säuren mit starken Basen.

Da die bei der Hydrolyse entstehenden Basen und Säuren, ebenso wie die Salze praktisch vollständig elektrolytisch dissoziiert sind, so ist:

$$K_h''' = \frac{[M] \,.\, [OH] \,.\, [S] \,.\, [H]}{[M] \,.\, [S]} = [OH] \,.\, [H].$$

Die H- und OH-Ionen vereinigen sich zu neutralem Wasser; die Lösung reagiert neutral und enthält nur noch so viel H- und OH-Ionen als der elektrolytischen Dissoziation des Wassers entspricht und da diese so klein ist, so bleibt praktisch nur die elektrolytische Dissoziation des Salzes übrig.

Salze dieser Kategorie werden also nicht merklich hydrolytisch gespalten.

In der analytischen Chemie steht man häufig vor der Aufgabe, bald den Hydrolysenvorgang möglichst zu befördern, bald möglichst zu verhindern. Wie das geschieht, lehren die Formeln 1 und 2.[1])

Aus Formel 1 erkennen wir, daß die alkalische Reaktion eines Salzes in wässeriger Lösung von dem Grade der elektrolytischen Dissoziation abhängig ist:

$$MOH \rightleftarrows \overset{+}{M} + \overset{-}{OH}$$

Aus Formel 2, daß die saure Reaktion von dem Grade der elektrolytischen Dissoziation der Säure abhängt:

$$SH \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{S}$$

Befördern wir also die elektrolytische Dissoziation durch starke Verdünnung, so befördern wir auch die Hydrolyse. Aber außer von der elektrolytischen Dissoziation ist der Grad der Hydrolyse in hohem Maße von der Temperatur abhängig, und zwar wächst er mit zunehmender Temperatur.

Wollen wir also eine hydrolytische Spaltung möglichst quantitativ zu Ende führen, so arbeiten wir in sehr verdünnter, heißer Lösung; wollen wir sie möglichst einschränken, so arbeiten wir in konzentrierter, kalter Lösung. In vielen Fällen jedoch kann man die Hydrolyse dadurch verhindern, daß man alkalisch werdenden Lösungen noch mehr Alkalihydroxyd, sauer werdenden Lösungen, starke Säuren zusetzt. So riecht eine wässerige Cyankaliumlösung auf Zusatz von genügend KOH nicht nach Blausäure, was stets der Fall ist bei reinwässerigen Lösungen des festen Salzes. Ebenso gibt eine mit genügend Schwefelsäure versetzte Lösung von Ferrisulfat beim Kochen keine Fällung von basischem Salz, was ohne Zusatz von Schwefelsäure erfolgt.

II. Reaktionen auf trockenem Wege.

Diese Reaktionen finden hauptsächlich bei der sogenannten „Vorprüfung“, bei Prüfung der Niederschläge auf Reinheit und bei der Untersuchung der Minerale Verwendung.

Die wichtigsten Reaktionen dieser Art bestehen in der Prüfung einer Substanz auf:

1. Schmelzbarkeit,
2. Fähigkeit, die nicht leuchtende Gasflamme zu färben,
3. Flüchtigkeit,
4. Verhalten bei der Oxydation und Reduktion.

---

[1]) Vergl. Seite 21 und 22.

Zur Ausführung dieser Reaktionen benützt man meistens die nicht leuchtende Gasflamme und es ist zum Verständnis der im folgenden beschriebenen Operationen eine Kenntnis der Zusammensetzung des Leuchtgases und des Wesens der Flamme nötig.

Das Leuchtgas hat überall eine ähnliche Zusammensetzung, abgesehen von kleinen Schwankungen, die bedingt sind durch Verschiedenheiten in der verwendeten Steinkohle und der Temperatur, bei welcher das Leuchtgas bereitet wurde.

Das Züricher Leuchtgas ist durchschnittlich wie folgt zusammengesetzt:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 2{\cdot}0\,\% \\ C_nH_{2n} &= 4{\cdot}5\,\% \\ O &= 0{\cdot}2\,\% \\ CO &= 8{\cdot}0\,\% \\ H &= 48{\cdot}0\,\% \\ CH_4 &= 33{\cdot}0\,\% \\ N &= 4{\cdot}3\,\% \\ \hline & \ 100{\cdot}0 \end{aligned}$$

Alle diese Bestandteile, bis auf CO_2, O, N, die sich nur in geringer Menge darin finden, sind brennbar; sie sind reduzierende Substanzen. Leuchtgas verbrennt bekanntlich mit leuchtender Flamme und verdankt dieses Leuchten dem Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (C_nH_{2n}), hauptsächlich Äthylen, Propylen, Acetylen, Benzol u. a. m. Erhitzt man das Äthylen auf eine bestimmte Temperatur, so zerfällt es in Methan und Kohlenstoff:

$$C_2H_4 = CH_4 + C$$

welch letzterer glüht und so das Leuchten des Gases bedingt. Wie das Äthylen, so verhalten sich die übrigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Alle anderen brennbaren Bestandteile des Leuchtgases brennen mit nichtleuchtender Flamme. Führt man dem Leuchtgas mehr Luft zu, so verbrennt der ausgeschiedene Kohlenstoff und die Flamme wird nichtleuchtend. Die Luftzufuhr wird

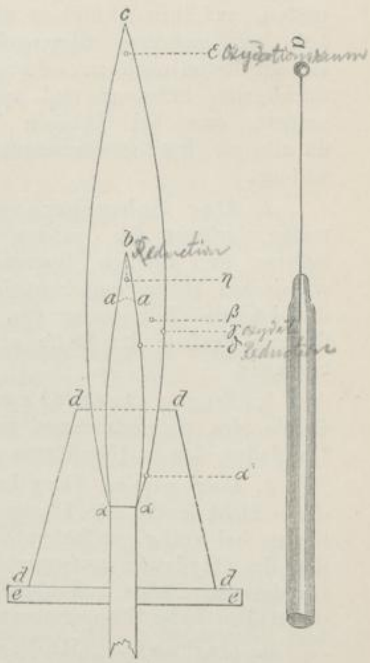


Fig. 1.

erzeugt durch Öffnen der an jedem Bunsenbrenner unten angebrachten Zuglöcher. An einer solchen Gasflamme finden sich nach **Bunsen** folgende Teile:

Der innere Flammenkegel $\alpha\,\alpha\,b$ (Fig. 1), in dem keine Verbrennung stattfindet, weil hier eine zu niedrige Temperatur herrscht. Dieser Teil der Flamme enthält unverbranntes Gas mit ca. 62% Luft gemischt.

Der Flammenmantel $\alpha\,c\,\alpha\,b\,\alpha$, der von brennendem, mit Luft gemischtem Leuchtgas gebildet wird.

Die leuchtende Spitze (b), welche nicht entsteht, wenn reichlich Luft durch die Zuglöcher zuströmt.

In diesen drei Hauptteilen der Flamme unterscheidet Bunsen folgende sechs Reaktionsräume:

1. Die Flammenbasis. Sie liegt bei α' Ihre Temperatur ist eine verhältnismäßig sehr niedrige, da das hier verbrennende Gas durch die von unten zuströmende kalte Luft abgekühlt wird und der kalte Rand des Brennerrohres eine erhebliche Menge Wärme abführt. Man benützt diesen Teil der Flamme, um flüchtige Substanzen zu prüfen, auf ihre Fähigkeit die Flamme zu färben. Bei Anwesenheit von mehreren flammenfärbenden Substanzen gelingt es oft, sie der Reihe nach zu erkennen, indem zuerst die Färbung der flüchtigsten Substanz und später die der weniger flüchtigen etc. auftritt, was bei höheren Temperaturen nicht möglich wäre, da alle gleichzeitig verdampfen und so eine Mischfarbe erzeugen würden.

2. Der Schmelzraum liegt bei β, etwas oberhalb des ersten Drittels der ganzen Flammenhöhe, gleichweit von der äußeren und inneren Begrenzung des Flammenmantels entfernt, wo dessen Dicke am beträchtlichsten ist. Da in diesem Raume die höchste Temperatur (ca. 2300° C) herrscht, so benützt man ihn zur Prüfung der Stoffe auf Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit.

3. Der untere Oxydationsraum liegt am äußersten Rande des Schmelzraumes bei γ und eignet sich besonders zur Oxydation der in Glasflüssen aufgelösten Oxyde.

4. Der obere Oxydationsraum bei ε wird durch die obere nicht leuchtende Flammenspitze gebildet und wirkt am kräftigsten bei völlig geöffneten Zuglöchern der Lampe. Man nimmt in ihm die Oxydation umfangreicherer Proben, das Abrösten flüchtiger Oxydationsprodukte und überhaupt alle Oxydationen vor, für welche nicht allzu hohe Temperaturen erforderlich sind.

5. Der untere Reduktionsraum liegt bei δ im inneren, dem dunklen Kegel zugekehrten Rande des Schmelzraumes. Da

die reduzierenden Gase an dieser Stelle noch mit unverbrannter atmosphärischer Luft gemengt sind, so bleiben hier manche Substanzen, die in der oberen Reduktionsflamme reduziert werden, unverändert. Dieser Flammenteil gewährt daher sehr wertvolle Kennzeichen, die mit dem Lötrohr nicht erhalten werden können. Er ist besonders geeignet zu Reduktionen auf Kohle und in Glasperlen.

6. Der obere Reduktionsraum wird durch die leuchtende Spitze *b* gebildet, welche über dem dunklen Flammenkegel entsteht, wenn der Luftzutritt durch allmähliches Schließen der Zuglöcher verringert wird. Hat man die leuchtende Spitze zu groß gemacht, so bedeckt sich eine, in dieselbe gehaltene, mit kaltem Wasser gefüllte Porzellanschale mit einer Schicht von Kohlenruß, was niemals der Fall sein sollte. Die leuchtende Spitze enthält keinen freien Sauerstoff, ist reich an abgeschiedener Kohle und besitzt daher viel reduzierendere Eigenschaften als die untere Reduktionsflamme. Man benützt sie besonders zur Reduktion von Metalloxyden, die man in Gestalt von Beschlägen auffangen will.

Methoden zur Untersuchung einer Substanz auf trockenem Wege.

1. Prüfung auf Schmelzbarkeit.

Diese Prüfung wird hauptsächlich bei der Untersuchung von Mineralien vorgenommen, indem man ein möglichst feines Splitterchen an einem pferdehaardicken Platindraht befestigt und in den Schmelzraum bringt. Man beobachtet dann die Probe mit einer Lupe, um zu sehen, ob die Ecken abgerundet sind. Die höchste in dem Schmelzraum erreichbare Temperatur berechnet sich zu ca. 2300° C. [1]) Man wird den Gesamtertrag der Wärme nicht ausnützen können, weil die untersuchten Proben Wärme ausstrahlen. Da die ausgestrahlte Wärmemenge der Oberfläche proportional ist, so ist es evident, daß man die größte Ausnützung der Wärme erhält bei Anwendung von möglichst kleinen Proben und Probehaltern. Deshalb der oben erwähnte dünne Platindraht.

Man unterscheidet folgende Hitzegrade:

---

[1]) Diese Temperatur wird beträchtlich heruntergedrückt durch überschüssige Luft. So ist nach Naumann die Temperatur der Leuchtgasflamme mit der $1^1/_2$fachen Menge Luft ca. 1818° C, meistens wird sie noch niedriger sein infolge der Ausstrahlung von Untersuchungsobjekt und Objekthalter. Die allerfeinsten Platindrähte können in diesem Raume geschmolzen werden, nicht aber die obenerwähnten pferdehaardicken Drähte.

1. Beginnende Rotglut	525° C	Schmelzpunkt	d. Magnesiums	632° C
2. Dunkelrotglut	700° C	„	„ Aluminiums	657° C
3. Hellrotglut	950° C	„	„ Silbers	962° C [1])
4. Gelbgut	1100° C	„	„ Goldes	1063° C
		„	„ Kupfers	1083° C
5. Beginnende Weißglut	1300° C			
6. Volle Weißglut	1500° C	Schmelzpunkt	d. Platins	1780° C

Unter beginnender Rotglut schmelzen:

Zinn bei 232° C, Wismut bei 268° C, Blei bei 326° C, Zink bei 419° C.

2. *Prüfung auf Flammenfärbung.*

Man führt die Substanz (am besten in Form von Chlorid) an einem dünnen Platindraht in die Flammenbasis und geht dann mit der Probe in den Schmelzraum.

3. *Prüfung auf Flüchtigkeit.*

Man erhitzt eine kleine Probe der Substanz in einem trockenen Reagensglas (Glührohr). Flüchtige Substanzen verwandeln sich hiebei in Dampf (oft ohne vorher zu schmelzen), der sich an den kälteren Gefäßwandungen wieder kondensiert.

4. *Oxydationen und Reduktionen.*

a) *In Glasperlen.*

Als Glasmasse wendet man Borax ($Na_2B_4O_7 + 10\ H_2O$) oder Phosphorsalz ($NH_4NaHPO_4 + 4\ H_2O$) an. Die Perle wird erzeugt, indem man einen äußerst feinen, ca. 3 *cm* langen Platindraht, der in einer, zu einem Glasstab ausgezogenen Glasröhre eingeschmolzen ist, Fig. 1, erhitzt und den heißen Draht rasch in nahe der Flamme gehaltenen Borax oder in Phosphorsalz eintaucht, wobei eine kleine Menge des Salzes an den Draht anschmilzt. Durch Wiedererhitzen und Eintauchen in die Salzmasse erhält man schließlich eine Perle von genügender Größe. Dieselbe sollte höchstens 1·5 *mm* Durchmesser haben. Niemals mache man ein Öhrchen am Draht, weil so unnötigerweise die Oberfläche vergrößert wird. Es ist nicht zu befürchten, daß die Perle herunterfällt, wenn der Draht in der Flamme horizontal gehalten wird und die Perle nicht zu groß ist. Um die zu prüfende Substanz in die Perle zu bringen, befeuchtet man letztere mit der Zunge und berührt damit die feingepulverte Substanz, wobei eine kleine Menge der letzteren daran

[1]) H. Le Chatelier u. O. Bonduard: Mesure des Températures elevées Paris 1900, S. 79 ff.

haften bleibt. Man bringe lieber zu wenig als zu viel Substanz an die Perle, weil im letzteren Falle die Perle zu dunkel oder ganz undurchsichtig wird. Die Oxydation der Substanz in der Perle geschieht durch Erhitzen in der unteren Oxydationsflamme, die Reduktion meistens durch Erhitzen in dem unteren Reduktionsraum und Erkaltenlassen im inneren Flammenkegel, um eine nachträgliche Oxydation an der Luft zu vermeiden.

Zum Reinigen der Drähte erzeugt man an denselben eine Boraxperle, erhitzt sie, wie in Fig. 2 *a* angegeben, nur auf der einen Seite, wobei sie in die entgegengesetzte Richtung längs des Platindrahtes fließt und jede Verunreinigung auflöst. Durch Erhitzen

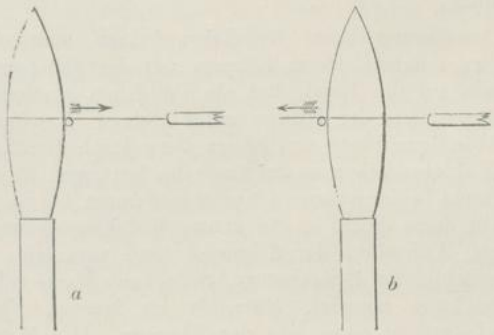


Fig. 2.

der Perle von der anderen Seite Fig. 2 *b* wird sie nach dem Ende des Drahtes getrieben und durch einen kurzen Ruck abgeschleudert. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Prozesses ist der Draht bis auf etwas anhängendes Glas gereinigt; letzteres wird entfernt durch Ausglühen im Schmelzraum, bis die gelbe Natriumflamme völlig verschwunden ist.

b) Reduktion am Kohlensodastäbchen.

Diese äußerst eleganten Reaktionen gehören zu den empfindlichsten, die wir in der analytischen Chemie kennen, und sollten von jedem Anfänger gehörig eingeübt werden. Sie sind deshalb so empfindlich, weil die Reaktion am äußersten Ende eines dünnen Kohlenstäbchens, also in **einem Punkte** vorgenommen wird, die Probe hat daher keine Gelegenheit, sich auf einer großen Fläche zu verteilen, wie dies bei der gewöhnlichen Reduktion auf der Kohle vor dem Lötrohre der Fall ist.

Zur Ausführung dieser Reaktionen bedarf man kleiner Kohlenstäbchen. Man wendet hiezu gewöhnliche runde Schwefelhölzer an,

nicht vierkantige schwedische Streichhölzer, sucht gute gradfaserige Hölzer aus und imprägniert sie mit Soda wie folgt: Ein Sodakristall ($Na_2CO_3 + 10\,H_2O$) wird in der Flamme erhitzt, wobei ein Teil desselben in seinem Kristallwasser schmilzt. Mit dieser flüssigen Soda bestreicht man das Hölzchen bis zu $^3/_4$ seiner Länge und erhitzt es dann, unter beständigem Drehen um seine Achse, in der Flamme, bis die Soda schmilzt und in die Kohle eindringt. Beim Entfernen des Hölzchens von der Flamme sollten keine Stellen vorhanden sein, die weiter glimmen. Sollte das der Fall sein, so berühre man sie rasch mit der bereit gehaltenen Soda. So erhält man feste Kohlenstäbchen, welche, ohne durchzubrennen, lange erhitzt werden können.

Zur Ausführung einer Reduktion bringt man eine geringe Menge des zu untersuchenden Körpers mit der gleichen Menge kalzinierter Soda auf die Hand, fügt ein Tröpfchen geschmolzener Soda hinzu, mischt mittels der Klinge eines kleinen Taschenmessers zu einer gleichförmigen Paste und bringt diese durch Berühren mit dem erwärmten Kohlenstäbchen an das Ende des letzteren. Nun erhitzt man die Probe zuerst in der unteren Oxydationsflamme, bis sie geschmolzen ist, und geht dann damit in die untere Reduktionsflamme; es findet bald heftiges Aufwallen der Schmelze statt, veranlaßt durch Entweichen der gebildeten Kohlensäure. Sobald die Masse ruhig schmilzt, ist die Reduktion beendet. Man läßt im inneren Flammenkegel erkalten und entfernt dann von der Flamme. Das Metall befindet sich nun am äußersten Ende des Stäbchens in einem Punkte konzentriert. Man bricht daher das Ende des Stäbchens ab, bringt es in einen Achatmörser, übergießt mit wenig Wasser und zerdrückt mit dem Pistill. Die überschüssige Soda geht in Lösung, Kohle schwimmt zum Teil oben auf dem Wasser und das spezifisch schwere Metall sinkt zu Boden. War das Metall Eisen, Nickel oder Kobalt, so läßt es sich mit dem Auge nicht erkennen, wohl aber mit einer magnetischen Messerklinge herausziehen; es bleibt als Bärtchen an letzterer haften, meist noch vermischt mit Kohle. Nun trocknet man durch vorsichtiges Erwärmen der Klinge und streift das Bärtchen zunächst zwischen Zeigefinger und Daumen ab, berührt wieder mit der magnetischen Klinge, an der jetzt das Metall allein haften bleibt. Dieses streift man an ein 3—4 *mm* breites und 50 *mm* langes Streifchen Filtrierpapier[1]) ab, so daß es dem einen Ende des Streifens möglichst nahe zu liegen kommt, fügt dann mittels eines Kapillarrohres einen Tropfen Salzsäure und einen solchen von Salpetersäure hinzu, erwärmt über der Flamme, bis der

[1]) Man wende das reinste Schleicher und Schüllsche Filtrierpapier hiezu an, weil das nicht gewaschene gewöhnliche Filtrierpapier meistens eisenhaltig ist.

schwarze Fleck (das Metall) verschwunden ist, worauf die endgültige Prüfung vorgenommen wird.

Zur Prüfung auf Eisen fügt man einen Tropfen Ferrocyankalium hinzu, wobei eine deutliche Berlinerblaubildung die Anwesenheit des Eisens verrät. Zur Prüfung auf Nickel und Kobalt löst man das Metall in Salpetersäure, verdampft die überschüssige Säure, fügt dann einen Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu, wobei das Papier bei Anwesenheit von Kobalt blau gefärbt wird; Nickel zeigt höchstens eine äußerst schwachgrünliche Färbung, meistens aber keine. Nun fügt man etwas Natronlauge hinzu und hält die Probe in Bromdampf, wobei sowohl im Falle der Anwesenheit von Nickel als von Kobalt ein braunschwarzer Fleck, infolge der Bildung von $Ni(OH)_3$ resp. $Co(OH)_3$, entsteht.

War aber das Metall ein duktiles, so erhält man es in der Regel als geschmolzenes Metallkorn, welches meist am Stäbchen mit der Lupe erkannt werden kann. Kupfer scheidet sich nicht als Korn, sondern als zusammengesinterte rote Masse ab. Beim Zerdrücken duktiler Metalle im Achatmörser erhält man sie als glänzende Blättchen, welche leicht durch Schlämmen mit Wasser von der spezifisch leichteren Kohle getrennt werden können. Zu diesem Zweck neigt man das Achatmörserchen und spritzt einen Wasserstrahl seitlich auf die Masse, wobei die Kohle aufgewirbelt und fortgespült wird, während das Metall schön blank zurückbleibt. Man bringt es nun auf ein Uhrglas und prüft wie folgt:

Das Metall ist weiß (Pb, Sn, Ag, Pt).

Man behandelt mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure und erwärmt sorgfältig. Blei und Silber lösen sich leicht auf, besonders auf Zusatz von etwas Wasser. Silber wird nachgewiesen durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure, wobei weißes Chlorsilber, löslich in Ammoniak, ausfällt. Auf Blei prüft man mit verdünnter Schwefelsäure, wobei weißes Bleisulfat entsteht.

Bleibt das Metall beim Behandeln mit Salpetersäure unverändert, so ist Platin anwesend. Man löst in Königswasser, verdampft zur Trockene, löst in einem Tropfen Wasser und fügt einen Tropfen einer konzentrierten Chlorkaliumlösung hinzu. Ein gelber kristallinischer Niederschlag zeigt Platin an. Wurde das Metall beim Behandeln mit Salpetersäure in weißes, unlösliches Oxyd verwandelt, so ist Zinn zugegen. In diesem Falle löst man ein zweites Metallblättchen in konzentrierter Salzsäure und prüft mit Merkurichlorid oder mittels Wismutoxyd und Natronlauge auf Zinn.

Das Metall ist gelb bis rot (Cu—Au).

Kupfer löst sich leicht in Salpetersäure und die Lösung gibt mit Ferrocyankalium einen rotbraunen Niederschlag. Gold löst sich nicht in Salpetersäure, sondern nur in Königswasser. Die verdampfte Lösung scheidet auf Zusatz von Zinnchlorür metallisches Gold von violettbrauner Farbe ab.

c) *Reduktionen im Glasrohr.*

Außer in der Boraxperle und am Kohlensodastäbchen lassen sich Reduktionen im Glasrohr mit Hilfe von metallischem Natrium, Kalium oder Magnesium vornehmen.

So weist man geringe Mengen Phosphorsäure in wasserfreien Salzen wie folgt nach. In ein 3 *mm* weites und 50 *mm* langes Glasrohr, das an einem Ende zugeschmolzen ist, bringt man die zu prüfende Substanz und ein kleines (durch Pressen zwischen Fließpapier) von Petroleum befreites und zu einem Zylinder zusammengerolltes Stückchen Kalium oder ein Stück Magnesiumdraht und erhitzt bis zum Erweichen des Glases. Meistens geht die Reduktion unter Feuererscheinung vor sich. Nach dem Erkalten zerdrückt man das Glasröhrchen in einem Porzellanmörser und haucht die Masse an, wobei sich deutlich der Geruch des Phosphorwasserstoffs zu erkennen gibt.

In ähnlicher Weise lassen sich auch die Halogene, der Schwefel und der Stickstoff in organischen Substanzen nachweisen. Siehe diese.

d) *Reduktion in der oberen Reduktionsflamme behufs Herstellung von Metall- und Oxydbeschlägen.*

Die flüchtigen, durch Wasserstoff und Kohle reduzierbaren Elemente können in diesem Teile der Flamme mit großer Leichtigkeit nachgewiesen werden, so z. B. Arsen, Antimon, Kadmium, Wismut, Selen, Tellur. Man bringt eine kleine Probe der Sauerstoffverbindung der Substanz, mittels eines dünnen Asbestfädchens (Platin wird angegriffen), in den oberen Reduktionsraum der kleingeschraubten Gasflamme, wo das Oxyd zu flüchtigem Metall reduziert wird, das durch die Flamme emporsteigt und in der oberen Oxydationsflamme wieder zu Oxyd verbrannt wird. Hält man nun eine, mit Wasser gefüllte, außen glasierte Porzellanschale dicht über die Probe, wie in Figur 3 bei *B* angedeutet, so kondensiert sich der Metalldampf und setzt sich in Form eines Metallbeschlages an die Schale an. Hält man dagegen die Schale etwas oberhalb der oberen Oxydationsflamme (Stellung *A*), so bildet sich ein dünner, oft unsichtbarer Oxydbeschlag auf derselben.

Soll der Metallbeschlag mit einer größeren Menge des Lösungsmittels behandelt werden, wie es für den Nachweis von Selen und Tellur nötig ist, so fängt man das Metall auf einem durch Wasser

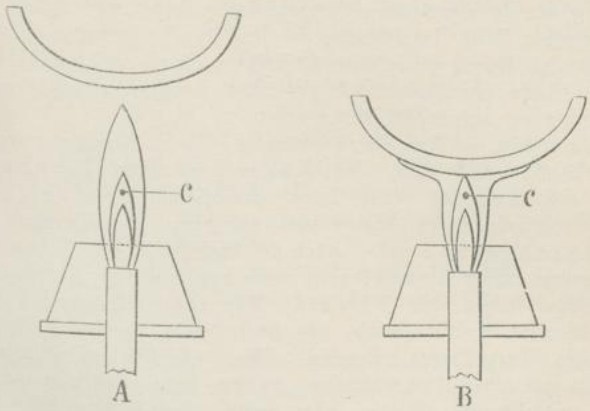


Fig. 3.

abgekühlten Reagensglas auf. In ein zweites etwas weiteres Reagensglas bringt man das Lösungsmittel, schiebt das mit dem Beschlag versehene Glas hinein und erwärmt, wenn nötig.

e) Reduktionen auf der Kohle vor dem Lötrohr.

Diese werden bei der sogenannten „Vorprüfung“ ausgeführt. Zu diesem Zwecke macht man in einem Stück guter Holzkohle (am besten Lindenholzkohle) mit dem Messer ein kleines Grübchen, in welchem man eine Messerspitze voll der zu prüfenden Substanz mit der doppelten Menge wasserfreier Soda mengt und in der reduzierenden Lötrohrflamme sorgfältig erhitzt. Da die Kohle ein poröser Körper ist, so wird sie leicht schmelzbare Substanzen wie die Alkalien aufsaugen. Die übrigen Körper werden durch die verwendete Soda in Karbonate verwandelt, die alle beim Erhitzen in Oxyd und Kohlendioxyd zerfallen. Von den hinterbleibenden Oxyden zerfallen die der edlen Metalle in Sauerstoff und Metall ohne Mitwirkung der Kohle, die übrigen werden durch diese entweder zu Metall reduziert, oder sie bleiben unverändert. So liefern CuO, PbO, Bi_2O_3, Sb_2O_3, SnO_2, Fe_2O_3, NiO und CoO Metall, entweder in Form eines geschmolzenen Metallkorns (Pb, Bi, Sb, Sn, Ag und Au) oder als zusammengesintertes Metall (Cu) oder als graue Metallflitter (Fe, Ni, Co, Pt). Die Oxyde des Zinks, Kadmiums und Arsens geben kein Metallkorn und doch

werden sie von der Kohle leicht zu Metall reduziert. Der Grund hievon liegt in ihrer leichten Flüchtigkeit; sie werden bei der herrschenden hohen Temperatur in Dampf verwandelt, der in der Richtung der Lötrohrflamme fortgetrieben wird, bis er außerhalb der reduzierenden Zone der Flamme in den Oxydationsraum gelangt, in welchem das Metall zu schwer flüchtigem Oxyd verbrennt und sich in Form eines charakteristisch gefärbten Beschlages außerhalb der Erhitzungszone auf der Kohle ansetzt.

Zink gibt in der Hitze einen gelben Beschlag, der nach dem Erkalten weiß wird, das Kadmium einen braunen, die Oxyde des Arsens einen leicht flüchtigen, weißen Beschlag. Beim Verflüchtigen des Arsens tritt außerdem der charakteristische Knoblauchgeruch auf. Auch die Metalle Blei, Wismut und Zinn geben außer Metallkörnern noch typische Oxydbeschläge.

Ebenso lassen sich Nitrate, Nitrite, Chlorate etc. auf der glühenden Kohle durch die auftretende rasche Verbrennung der Kohle (Verpuffung) erkennen. Das Verpuffen ist nicht zu verwechseln mit einer Dekrepitation, welche beim Erhitzen von Substanzen eintritt, die flüssige oder gasige Einschlüsse beherbergen, wie Steinsalz, Flußspat etc.; diese werden durch das rasche Verdampfen der eingeschlossenen Flüssigkeit gesprengt und herumgeschleudert.

Manche schwer schmelzbare Körper sickern nicht in die Kohle ein. So liefern kieselsäurereiche Verbindungen, mit der Soda geschmolzen, Perlen, die nur nach anhaltendem Erhitzen ihr Alkali verlieren und unschmelzbares weißes Siliciumdioxyd hinterlassen. Ähnlich verhalten sich Phosphate und Borate, nur hinterlassen diese kein unschmelzbares Oxyd, sondern geschmolzenes Glas. Unschmelzbare weiße Oxyde, wie die des Calcium, Strontium, Magnesium, Aluminium und viele der seltenen Metalle (Auersche Glühmasse), leuchten auffallend stark, und zwar um so stärker, je höher sie erhitzt werden.

Einteilung der Metalle.

Wir teilen die Metalle in der analytischen Chemie in fünf Gruppen ein.

Die erste Gruppe umfaßt die Metalle, deren Chloride schwer oder unlöslich und deren Sulfide in verdünnten Säuren unlöslich sind. Sie lassen sich daher sowohl durch Salzsäure als durch Schwefelwasserstoff aus ihren Lösungen fällen.

Die zweite Gruppe umfaßt die Metalle, deren Chloride löslich und deren Sulfide in verdünnten Säuren unlöslich sind. Sie lassen sich aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff,

bei Anwesenheit verdünnter Säuren, niederschlagen, nicht aber mittels Salzsäure.

Die dritte Gruppe umfaßt die Metalle, deren Sulfide in verdünnten Säuren löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich sind; außerdem noch solche, deren Sulfide durch Wasser hydrolytisch in Schwefelwasserstoff und Hydroxyd gespalten werden. Die Glieder dieser Gruppe werden daher durch Schwefelwasserstoff nur aus alkalischer Lösung vollständig gefällt.

Die vierte Gruppe umfaßt die Metalle, deren Sulfide in Wasser löslich, deren Karbonate bei Gegenwart von Chlorammonium unlöslich sind. Sie werden von Ammonkarbonat, bei Gegenwart von Chlorammonium, nicht aber durch die vorhergenannten Reagentien gefällt.

Die fünfte Gruppe enthält das Magnesium und die Alkalien; sie werden durch die vorhergehenden Reagentien nicht gefällt.

Um eine Analyse mit Sicherheit ausführen zu können, müssen nicht bloß die Reaktionen der einzelnen Elemente, sondern es muß auch die Empfindlichkeit der Reaktionen geläufig sein. Aus der Größe eines entstandenen Niederschlages muß der Analytiker auf die ungefähre Menge des gefundenen Körpers in der untersuchten Substanz schließen können. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die Versuche mit bekannten Gewichtsmengen ausgeführt werden. Daher gebe man den Reagentien eine bekannte Stärke und lasse sie auf bekannte Gewichtsmengen der einzelnen Stoffe einwirken. Nach dem Vorschlag von R. Blochmann (B. B. 1890, p. 31) mache man die Lösungen der einzelnen Stoffe entweder doppeltnormal, normal, halbnormal oder zehntelnormal. Seit vielen Jahren habe ich im hiesigen Laboratorium die Reagentien und Salzlösungen nach diesem Prinzip herstellen lassen und die Beobachtung gemacht, daß die Anfänger viel rascher sich mit den stöchiometrischen Verhältnissen vertraut machen als bei Anwendung von Lösungen, die eine beliebige Konzentration besitzen, wie es früher fast allgemein üblich war.

Unter einer Normallösung versteht man eine solche, welche im Liter ein Grammäquivalent der betreffenden Substanz, bezogen auf ein Grammatom Wasserstoff als Einheit, gelöst enthält. Eine Zehntelnormallösung würde demnach $\frac{1}{10}$ Grammäquivalent im Liter enthalten etc.

So enthält 1 *l* einer normalen

Salzsäure: $HCl = 36{\cdot}46\ gr$, äquivalent 1 Grammatom Wasserstoff.

Schwefelsäure: $\frac{H_2SO_4}{2} = \frac{98{\cdot}08}{2} = 40{\cdot}04\ gr$, äquivalent 1 Grammatom Wasserstoff.

Phosphorsäure: $\frac{H_3PO_4}{3} = \frac{98{\cdot}03}{3} = 32{\cdot}68$ *gr*, äquivalent 1 Grammatom Wasserstoff.

Natron: $NaOH = 40{\cdot}06$ *gr*, äquivalent 1 Grammatom Wasserstoff.

Kaliumpermanganat: $\frac{KMnO_4}{5} = \frac{158{\cdot}15}{5} = 31{\cdot}63$ *gr*, äquivalent 1 Grammatom Wasserstoff (Seite 4).

Kaliumdichromat: $\frac{K_2Cr_2O_7}{6} = \frac{294{\cdot}5}{6} = 49{\cdot}08$ *gr*, äquivalent 1 Grammatom Wasserstoff (Seite 5).

Der große Vorteil dieses Systems liegt darin, daß man immer weiß, wieviel von einer Lösung erforderlich ist, um mit einer gegebenen Menge einer anderen Lösung quantitativ zu reagieren. So erfordert 1 *ccm* einer normalen Natronlauge 1 *ccm* irgend einer normalen oder 2 *ccm* einer halbnormalen oder 10 *ccm* einer zehntelnormalen Säure zur Neutralisation.

Ebenso erfordert 1 *ccm* einer normalen Baryumchloridlösung genau 1 *ccm* einer normalen Schwefelsäure oder 1 *ccm* irgend einer normalen Sulfatlösung, um quantitativ als Baryumsulfat gefällt zu werden.

Die gewöhnlichen Reagentien des Laboratoriums sind

I. Konzentrierte Säuren.

	Spez. Gew.	Gewichtsprozente
1. Salzsäure	1·189	37·9
2. Salpetersäure . . .	1·386	62·64
3. Schwefelsäure . . .	1·840	96·0

II. Verdünnte Säuren, $\frac{2}{1}$ normal.

1000 *ccm* enthalten in Grammen:

1. Salzsäure	72·92 *gr*
2. Salpetersäure	126·10 *gr*
3. Schwefelsäure	98·08 *gr*
4. Essigsäure	120·08 *gr*
5. Weinsäure	150·06 *gr*

III. Konzentrierte Alkalien.

1. Konz. Ammoniak (spez. Gew. = 0·905) mit 27·00% NH_3.

IV. Verdünnte Alkalien, $\frac{2}{1}$ normal.

1000 *ccm* enthalten in Grammen:

1. Natriumhydroxyd . . . . . 80·12 *gr*
2. Kaliumhydroxyd . . . . . 112·32 *gr*
3. Ammoniumhydroxyd . . . . 70·10 *gr*

V. Salze.

a) $\frac{2}{1}$ normal.

1000 *ccm* enthalten in Grammen:

1. Ammonkarbonat $(NH_4)_2CO_3)$. 96·08 *gr*
2. Ammonchlorid (NH_4Cl) . . . 106·98 *gr*
3. Natriumkarbonat (Na_2CO_3) . . 106·10 *gr*
4. Ammonsulfid $(NH_4)_2S)$ . . . —

b) $\frac{1}{1}$ normal.

1000 *ccm* enthalten in Grammen:

1. Natriumacetat $(NaC_2H_3O_2 + 3\ H_2O)$ . . . = 136·14 *gr*
2. Natriumphosphat $(Na_2HPO_4 + 12\ H_2O)\ \frac{358·35}{3}$ = 119·45 *gr*
3. Natriumhypochlorit $(NaOCl)\ \frac{74·5}{2}$ . . . . = 37·25 *gr*
4. Natriumnitrit $(NaNO_2)$ 69·09 . . . . . = 69·09 *gr*
5. Kaliumnitrit (KNO_2) 85·19 . . . . . = 85·19 *gr*
6. Kaliumbichromat $(K_2Cr_2O_7)\ \frac{294·5}{6}$ . . . . = 49·08 *gr*
7. Calciumchlorid $(CaCl_2 + 6\ H_2O)\ \frac{219·02}{2}$. = 109·51 *gr*
8. Magnesiumsulfat $(MgSO_4 + 7\ H_2O)\ \frac{246·56}{2}$. = 123·28 *gr*
9. Baryumchlorid $(BaCl_2 + 2\ H_2O)\ \frac{244·34}{2}$ . . = 122·17 *gr*
10. Eisenchlorid $(FeCl_3)\ \frac{162·25}{3}$ . . . . . = 54·08 *gr*
11. Ferrocyankalium $(K_4[Fe(CN)_6] + 3\ H_2O)\ \frac{422·9}{4}$ = 105·72 *gr*
12. Bleiacetat $(Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\ H_2O)\ \frac{379·02}{2}$ = 189·51 *gr*
13. Zinnchlorür $(SnCl_2 + 2\ H_2O)\ \frac{225·44}{2}$ . . = 112·72 *gr*

14. Merkuronitrat ($Hg_2(NO_3)_2$) $\frac{524{\cdot}68}{2}$ . . . = **262·34** *gr*

15. Kobaltnitrat ($Co(NO_3)_2 + 6\ H_2O$) $\frac{291{\cdot}20}{2}$. = **145·6** *gr*

c) $\frac{1}{2}$ normal.

1000 *ccm* enthalten in Grammen:

16. Ammonoxalat ($C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$) $\frac{142{\cdot}10}{4}$ = 35·52 *gr*

17. Wismutnitrat ($Bi(NO_3)_3 + 5\ H_2O$) $\frac{484{\cdot}72}{6}$ = 80·79 *gr*

18. Merkurichlorid ($HgCl_2$) $\frac{271{\cdot}2}{4}$ . . . . . = 67·8 *gr*

19. Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5\ H_2O$) $\frac{248{\cdot}32}{2}$ = 124·16 *gr*

20. Natriumbromid ($NaBr + 2\ H_2O$) $\frac{139{\cdot}05}{2}$. = 69·52 *gr* [1])

oder ($NaBr$) $\frac{103{\cdot}01}{2}$ . . . . . = 51·50 *gr*

21. Kaliumcyanid (KCN) $\frac{65{\cdot}19}{2}$ . . . . . = 32·59 *gr*

22. Kaliumjodid (KJ) $\frac{166,12}{2}$ . . . . . = 83·0 *gr*

23. Kaliumrhodanid ($KCNS$) $\frac{97{\cdot}25}{2}$ . . . . = 48·62 *gr*

24. Kaliumarseniat (KH_2AsO_4) $\frac{180{\cdot}17}{6}$ . . . = 30·03 *gr*

25. Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7\ H_2O$) $\frac{287{\cdot}6}{4}$ . . . = 71·9 *gr*

26. Mangansulfat ($MnSO_4 + 4\ H_2O$) $\frac{223{\cdot}14}{4}$ . . = 55·78 *gr*

27. Nickelsulfat ($NiSO_4 + 7\ H_2O$) $\frac{280{\cdot}9}{4}$ . . . = 70·22 *gr*

28. Kadmiumsulfat ($3\ CdSO_4 + 8\ H_2O$) $\frac{769{\cdot}5}{12}$. = 64·12 *gr*

29. Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5\ H_2O$) $\frac{249{\cdot}76}{4}$ . . = 62·44 *gr*

---

[1]) Unterhalb 30° C kristallisiert, erhält man das Natriumbromid mit $2\ H_2O$; oberhalb dieser Temperatur wasserfrei.

30. Chromalaun $(CrK(SO_4)_2 + 12\,H_2O)$ $\frac{499{\cdot}61}{6} = 83{\cdot}27\ gr$

31. Alaun $(AlK(SO_4)_2 + 12\,H_2O)$ $\frac{474{\cdot}61}{6}$ . . $= 79{\cdot}10\ gr$

d) $\frac{1}{10}$ normal.

1000 *ccm* enthalten in Grammen:

32. Uranylacetat $(UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O)$ $\frac{425{\cdot}60}{20} = 21{\cdot}28\ gr$

33. Silbernitrat $(AgNO_3)$ $\frac{169{\cdot}97}{10}$ . . . . . $= 17{\cdot}0\ gr$

VI. Gesättigte Lösungen.

100 *gr* Lösung enthalten bei 15° C:

1. Schwefelwasserstoffwasser . . 0·48 *gr* H_2S
2. Barytwasser . . . . . 5·95 *gr* $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$
3. Kalkwasser . . . . . 0·13 *gr* CaO
4. Gipswasser . . . . . 0·26 *gr* $CaSO_4 + 2\,H_2O$
5. Chlorwasser . . . . . 0·73 *gr* Cl
6. Bromwasser . . . . . 3·66 *gr* Br.

Im hiesigen Institut lassen wir diese Lösungen in Mengen von fünf Litern bereiten. Damit dies möglichst rasch und für qualitative Zwecke hinlänglich genau ausgeführt werden kann, lasse man sich Kolben à fünf Liter, welche am Halse mit einer Marke versehen sind, herstellen, und ebenso kleine mit Schrot beschwerte Blechbüchsen, welche so viel wiegen wie die in fünf Litern zu lösende Substanzmenge. Zur Herstellung der verdünnten Säuren und des Ammoniaks benützen wir kleine Zylinder, die so geeicht sind; daß die erforderliche Menge der konzentrierten Handelssäure darin abgemessen werden kann, die dann auf fünf Liter verdünnt wird.

So geben	278 *ccm*	konz.	Schwefelsäure	5 Liter	$\frac{2}{1}$	n.	Säure
und	726 *ccm*	„	Salpetersäure	5 „	$\frac{2}{1}$	„	„
„	809 *ccm*	„	Salzsäure	5 „	$\frac{2}{1}$	„	„
„	1922 *ccm*	30%ige	Essigsäure	5 „	$\frac{2}{1}$	„	„
„	698·5 *ccm*	konz.	Ammoniak	5 „	$\frac{2}{1}$	„	„

Bestimmung der Empfindlichkeit der Reaktionen.

Eine Reaktion ist um so empfindlicher, je geringer die Substanzmenge ist, die sich, bei einer gegebenen Konzentration, nach einer bestimmten Zeit mit dem betreffenden Reagens nachweisen läßt. Wir wollen uns die Substanz in 100 *ccm* Flüssigkeit gelöst denken, die Reaktionszeit auf 2—3 Minuten festsetzen und als Grenze der Empfindlichkeit die kleinste unter diesen Bedingungen nachweisbare Menge der betreffenden Substanz bezeichnen.

An Hand einiger Beispiele wird die Art und Weise dieser Bestimmungen klar.

Magnesiumsalze werden durch Natriumphosphat bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak als Magnesiumammoniumphosphat gefällt (Seite 51). Welches ist nun die Empfindlichkeit dieser Reaktion? Wir nehmen von unserer normalen Magnesiumsulfatlösung 1 *ccm*, fügen drei Tropfen Chlorammoniumlösung, drei Tropfen konz. Ammoniak und 2—3 Tropfen Natriumphosphatlösung hinzu: es entsteht sofort die charakteristische weiße Fällung. Nun verdünnen wir die normale Magnesiumsulfatlösung auf das Zehnfache und wiederholen den Versuch mit 1 *ccm* der verdünnten Lösung etc., bis eine eben noch sichtbare Fällung entsteht. Das Ergebnis wird sein:

1 *ccm* der $\frac{1}{1}$ n. Mg-Lös., wovon 100 *ccm* 1·2 *gr* Mg enthalten, reagiert sofort.

1 *ccm* der $\frac{1}{10}$ n. Mg-Lös., wovon 100 *ccm* 0·12 *gr* Mg enthalten, reagiert sofort.

1 *ccm* der $\frac{1}{100}$ n. Mg-Lös., wovon 100 *ccm* 0·012 *gr* Mg enthalten, reagiert sofort.

1 *ccm* der $\frac{1}{1000}$ n. Mg-Lös., wovon 100 *ccm* 0·0012 *gr* Mg enthalten, reagiert nach wenigen Sekunden.

1 *ccm* der $\frac{1}{10000}$ n. Mg-Lös., wovon 100 *ccm* 0·00012 *gr* Mg enthalten, reagiert nach 1—2 Minuten.

Wenn also 100 *ccm* Lösung 0·00012 *gr* Mg enthalten, so kann das Magnesium innerhalb 1—2 Minuten nachgewiesen werden. Will man geringere Mengen nachweisen, so muß die Lösung durch Eindampfen konzentriert werden.

Diese Reaktion kann als eine sehr empfindliche bezeichnet werden. Weit weniger empfindlich sind folgende Kaliumreaktionen.

a) Reaktion mit Platinchlorwasserstoffsäure (Seite 35).

1 *ccm* einer $\frac{1}{5}$ n. KCl-Lös., wovon 100 *ccm* 0·78 *gr* K enthalten, reagiert mit einem Tropfen $H_2[PtCl_6]$ (100 *ccm* 10 *gr* Pt) sofort.

1 *ccm* einer $\frac{1}{50}$ n. KCl-Lös., wovon 100 *ccm* 0·078 *gr* K enthalten, reagiert nicht nach drei Minuten.

1 *ccm* einer $\frac{1}{25}$ n. KCl-Lös., wovon 100 *ccm* 0·156 *gr* K enthalten, reagiert nicht nach drei Minuten, wohl aber auf Zusatz von zwei Tropfen Alkohol.

1 *ccm* einer $\frac{1}{16·7}$ n. KCl-Lös., wovon 100 *ccm* 0·234 *gr* K enthalten, reagiert sofort beim Umrühren.

Die Empfindlichkeit liegt also zwischen 0·156 und 0·234 *gr* K auf 100 *ccm*.

Um geringere Kaliummengen als 0·156—0·234 *gr* pro 100 *ccm* nachzuweisen, muß die Lösung stark konzentriert werden.

b) Reaktion mit Weinsäure (Seite 36).

1 *ccm* einer $\frac{1}{5}$ n. KCl-Lös., wovon 100 *ccm* 0·78 *gr* K enthalten, reagiert sofort mit zwei Tropfen Natriumacetat und zwei Tropfen einer konz. Weinsäurelösung.

1 *ccm* einer $\frac{1}{50}$ n. KCl-Lös., wovon 100 *ccm* 0·078 *gr* K enthalten, reagiert nach 1—2 Minuten auf starkes Schütteln.

Dies kann als die Empfindlichkeitsgrenze angesehen werden.

Dadurch, daß der angehende Chemiker alle Reaktionen in der oben geschilderten Weise ausführt, bekommt er sehr bald einen Einblick in die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Salze.

Reaktionen der Metalle (Kationen).

Wir fangen mit den Metallen der V. Gruppe an, weil die Kenntnis ihrer Reaktionen zum Verständnis der übrigen Gruppen nötig ist.

V. Gruppe: Alkalien.

Kalium, Natrium, Ammonium, [Caesium, Rubidium, Lithium].

Die Metalle dieser Gruppe zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von stark alkalisch reagierenden Hydroxyden, welche durch Glühen nicht von ihrem Hydratwasser befreit werden können. Die Oxyde R_2O lassen sich nur schwer rein gewinnen (durch sorgfältiges Erhitzen der Metalle an der Luft; es bilden sich daneben leicht Peroxyde).

Die Salze dieser Metalle sind meist farblos und löslich in Wasser.

Von diesen reagieren die Karbonate, die tertiären und sekundären Phosphate, die Cyanide, Borate, Sulfide und Silikate in der wässerigen Lösung alkalisch (Hydrolyse).

Die Salze der Alkalien sind mehr oder weniger flüchtig und färben die nicht leuchtende Gasflamme charakteristisch.

Chromt.
1) KCl
2) K_2PtCl_4
3) K_2PtCl_6

Kalium = K. At.-Gew. = 39·15.

Sp. Gew. = 0·87. F. P. (Schmelzpunkt) = 62·5° C.

Vorkommen: Sylvin (KCl), regulär, und Carnallit ($MgCl_2$, $KCl + 6\,H_2O$), rhomisch, in Staßfurt neben Steinsalz und Anhydrit in den sogenannten Abraumsalzen. Salpeter (KNO_3), rhombische Prismen. Ferner in sehr vielen Silikaten; so im monosymmetrischen Feldspat (Adular) ($KAlSi_3O_8$) und im Muskovit (Kaliglimmer) ($KH_2Al_3Si_3O_{12}$), monosymmetrisch; in den Pflanzen als organische Salze, welche beim Veraschen der Pflanzen in Kaliumkarbonat (Pottasche) übergehen.

Reaktionen auf nassem Wege.

Das Kalium bildet sehr wenige schwerlösliche Salze. Von diesen sind Chloroplatinat, Hydrotartrat und das Perchlorat am schwersten löslich, weshalb man sie zur Nachweisung des Kaliums benützt.

1. **Platinichlorwasserstoffsäure** ($H_2[PtCl_6]$) [1]) gibt in konzentrierten Lösungen eine gelbe kristallinische Fällung:

$$H_2[PtCl_6] + 2\,KCl = 2\,HCl + K_2[PtCl_6]$$

welche aus kleinen regulären Oktaedern besteht (mit der Lupe deutlich sichtbar). Ist die Kaliumlösung nicht sehr konzentriert, so entsteht im Anfang oft keine Fällung, reibt man aber die Gefäß-

[1]) Platinchlorid ($PtCl_4$) gibt mit Kaliumsalzen keine Fällung. Nach sehr langem Stehen aber lagert sich an dieses KCl, wodurch $K_2[PtCl_6]$ entsteht, welches sich dann abscheidet. Das Reagens, die Platinichlorwasserstoffsäure, ist eine zweibasische Säure, welche erhalten wird durch Lösen von Platin in Königswasser. Man bereitet die Lösung so, daß 10 *gr* Platin auf 100 *ccm* Lösung kommen.

wände mit einem Glasstab, so wird die Bildung des Niederschlages beschleunigt.

Dies ist immer der Fall, wenn sich kristallinische Niederschläge bilden. Die Lösung ist vor dem Ausscheiden des Niederschlages übersättigt und wird durch mechanische Erschütterung zur Ausscheidung gebracht.

Charakteristisch ist das Verhalten des Kaliumchloroplatinates beim Glühen; es zerfällt dabei in Chlor, Platin und Chlorkalium:

$$K_2[PtCl_6] = 2\,KCl + Pt + 2\,Cl_2$$

Behandelt man das Glühprodukt mit Wasser und filtriert vom Platin ab, so gibt das Filtrat mit Platinichlorwasserstoffsäure von neuem den gelben kristallinischen Niederschlag von $K_2[PtCl_6]$ (Unterschied von Ammoniumchloroplatinat).

Löslichkeit des Kaliumchloroplatinates in Wasser.

100 Teile Wasser lösen:

Bei	0^0 — 0·70	Teile	$K_2[PtCl_6]$
„	10^0 — 0·90	„	„
„	20^0 — 1·12	„	„
„	100^0 — 5·18	„	„

In einer gesättigten KCl-Lösung ist es, ebenso wie in 75% Alkohol, so gut wie unlöslich.

Zu dieser Reaktion verwendet man am besten das Chlorid. Kaliumjodid, mit Platinichlorwasserstoffsäure versetzt, färbt sich intensiv braunrot, indem sich das lösliche Salz $K_2[PtJ_6]$ [1]) bildet:

$$H_2[PtCl_6] + 8\,KJ = 6\,KCl + K_2[PtJ_6] + 2\,HJ$$

es entsteht also keine Fällung.

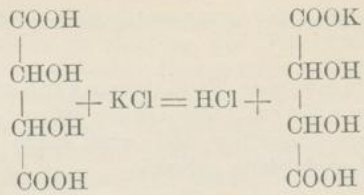
Ebensowenig wird Kaliumcyanid durch Platinichlorwasserstoffsäure gefällt, weil sich lösliche, komplexe Platincyanverbindungen bilden.

Im Falle das Jodid oder Cyanid vorliegt, verwandelt man sie durch Eindampfen mit konz. Salzsäure in Chlorid und prüft erst dann mit Platinichlorwasserstoffsäure auf Kalium.

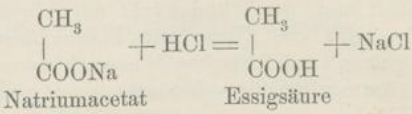
2. **Weinsäure** ($C_4H_6O_6$) erzeugt, in nicht zu verdünnten neutralen Lösungen, eine weiße kristallinische Fällung von Kaliumhydrotartrat (rhombisch, hemiedrisch).

---

[1]) H. Topsöe, Jahresbericht 1870, S. 389.



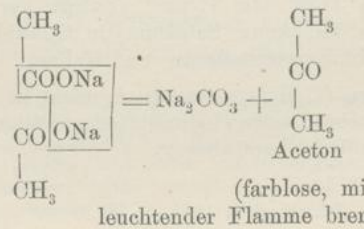
Das Kaliumhydrotartrat ist in Mineralsäuren leicht, in Essigsäure und Wasser sehr viel schwerer löslich; 100 Teile Wasser lösen bei 10° C 0·425 *gr* Salz. Versetzt man daher die Lösung mit Natriumacetat, so wird die entstehende Mineralsäure durch Essigsäure ersetzt:



wodurch die Reaktion weit empfindlicher wird. Reiben der Gefäßwände beschleunigt die Bildung des Niederschlages. Die Mineralsäure durch Natronlauge abzustumpfen, ist nicht ratsam; denn fügt man diese bis zur neutralen Reaktion hinzu, so entsteht das Natriumkaliumtartrat (Seignettesalz)

$$C_4H_5KO_6 + NaOH = C_4H_4KNaO_6 + H_2O$$

das, wie alle neutralen Tartrate der Alkalien, sehr leicht löslich ist; es würde also keine Fällung eintreten. Beim Glühen des Kaliumhydrotartrates entwickeln sich empyreumatische Dämpfe (Geruch nach verbranntem Zucker) und es hinterbleibt Kohle und Kaliumkarbonat. Die Masse, mit Salzsäure übergossen, braust stark auf. Dies ist nicht bloß die Eigenschaft des Kaliumtartrates, sondern aller Salze der organischen Säuren; sie hinterlassen beim Glühen Karbonat und, wenn die organische Säure eine nichtflüchtige ist, so tritt auch starke Verkohlung ein; im anderen Falle ist die Verkohlung nur gering, oder sie fehlt ganz. Nicht immer bleibt das Karbonat hiebei unverändert, häufig zerfällt es in Kohlendioxyd und Oxyd, oder wenn letzteres reduzierbar ist, bleibt neben Kohle das Metall zurück. So gibt das Natriumacetat Natriumkarbonat und Aceton mit nur geringer Verkohlung:



(farblose, mit leuchtender Flamme brennbare Flüssigkeit)

Das Calciumoxalat gibt bei schwachem Glühen Calciumkarbonat und mit blauer Flamme brennbares Kohlenoxyd:

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!> Ca = CaCO_3 + CO$$

Bei starkem Glühen zerfällt das Calciumkarbonat in Kohlendioxyd und Kalk:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Silber-, Blei- und Eisentartrat und viele andere Tartrate hinterlassen Kohle und Metall.

3. **Wismutnatriumthiosulfat** (Carnots[1]) Reaktion). Versetzt man einen Tropfen einer halbnormalen Wismutnitratlösung mit 2—3 Tropfen einer halbnormalen Natriumthiosulfatlösung, hierauf mit 10—15 *ccm* absolutem Alkohol (eine etwa entstehende Trübung bringt man durch sorgfältigen Wasserzusatz wieder in Lösung) und dann mit etwas Kaliumsalzlösung, so resultiert eine gelbe Fällung von Kaliumwismutthiosulfat:

$$Bi(NO_3)_3 + 3\,Na_2S_2O_3 = 3\,NaNO_3 + \underset{\text{in Alkohol löslich}}{[Bi(S_2O_3)_3]Na_3}$$

$$[Bi(S_2O_3)_3]Na_3 + 3\,KCl = 3\,NaCl + \underset{\text{in Alkohol unlöslich.}}{[Bi(S_2O_3)_3]K_3}$$

Bei Gegenwart von Chlorammonium bleibt die Reaktion aus.[2])

4. **Kieselfluorwasserstoffsäure** (H_2SiF_6) in großem Überschuß einer Kaliumsalzlösung zugesetzt, fällt gallertartiges Kieselfluorkalium:

$$H_2SiF_6 + 2\,KCl = 2\,HCl + K_2SiF_6$$

schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren, unlöslich in 50%igem Alkohol.

Beim Glühen entweicht Fluorsilicium und es hinterbleibt Fluorkalium.

$$K_2SiF_6 = 2\,KF + SiF_4$$

5. **Perchlorsäure** ($HClO_4$) fällt weißes kristallinisches Kaliumperchlorat:

$$HClO_4 + KCl = HCl + KClO_4$$

100 Teile Wasser lösen bei 0° 0·07 Teile $KClO_4$ und bei 100° C 19·8 Teile $KClO_4$.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Kaliumverbindungen färben die nicht leuchtende Gasflamme violett. Bei Gegenwart von nur geringen Mengen Natrium

[1]) Zeitschr. f. anal. Ch. 1897, p. 512.
[2]) Privatmitteilung von W. Wislicenus.

wird die violette Kaliumflamme durch die gelbe Natriumflamme völlig verdeckt. Betrachtet man sie aber durch Kobaltglas oder Indigolösung, so gelangen nur die rosavioletten Strahlen des Kaliums hindurch, während die gelben Natriumstrahlen völlig absorbiert werden.

Spektrum. Das Kalium gibt ein charakteristisches Spektrum: Im roten Teile eine besonders helle Linie und im ultravioletten zwei schwache Linien (siehe Spektraltafel).

Anmerk.
1) NaCl
2) Na_2SO_4

Natrium = Na. At.-Gew. = 23·05.

Spez. Gew. = 0·97. F. P. = 95·6° C.

Vorkommen: Das Natrium findet sich außerordentlich verbreitet in der Natur. Sein wichtigstes Vorkommen ist das Chlornatrium, Kochsalz NaCl, regulär, spaltbar nach ∞ O ∞. Es kommt in mächtigen Lagern, oft ganz rein als Steinsalz vor, meistens aber verunreinigt mit Ton, Anhydrit, Gips. Die wichtigsten Fundorte sind: Staßfurt bei Mageburg, Wieliczka in Galizien. Ferner findet es sich gelöst in vielen Salzsolen, wie Reichenhall, Rheinfelden, Bex, Jaxtfeld etc., im Meereswasser und in vielen Salzseen. Außerdem kommt das Natrium vor als Karbonat, als Thermonatrit ($Na_2CO_3 + H_2O$) rhombisch; Natrit (Soda) ($Na_2CO_3 + 10\ H_2O$) monosymmetrisch; Trona $\left.\begin{matrix} Na_2CO_3 \\ NaHCO_3 \end{matrix}\right\} + 2\ H_2O$), monosymmetrisch; als Natron- oder Chilisalpeter ($NaNO_3$) hexagonal, rhomboedrisch; Kryolith (AlF_6Na_3) asymmetrisch, und in vielen Silikaten, so im Natronfeldspat (Albit) ($NaAlSi_3O_8$) asymmetrisch etc.; Tinkal ($Na_2B_4O_7 + 10\ H_2O$) (Borax) monosymmetrisch.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kaliumpyrostibiat**[1]) ($K_2H_2Sb_2O_7$) erzeugt in neutraler oder schwach alkalischer Lösung allmählich eine schwere, weiße, kristallinische Fällung, die rascher eintritt beim Kratzen der Gefäßwände mit einem Glasstab:

$$K_2H_2Sb_2O_7 + 2\ NaCl = 2\ KCl + Na_2H_2Sb_2O_7$$

Saure Lösungen dürfen nicht verwendet werden, weil sonst eine amorphe Fällung von Antimonsäure entstehen würde:

$$K_2H_2Sb_2O_7 + 2\ HCl = H_4Sb_2O_7 + 2\ KCl$$

Ebenso dürfen außer Alkalien keine anderen Metalle zugegen sein, da diese ebenfalls Fällungen (meist amorph) geben.

[1]) Für die Bereitung der Kaliumpyrostibiatlösung vergleiche Seite 194.

2. **Weinsäure und Platinichlorwasserstoffsäure** erzeugen keine Fällungen, weil die entsprechenden Salze in Wasser leicht löslich sind. Das Natriumchloroplatinat ist orange gefärbt und leicht löslich in absolutem Alkohol (Unterschied von Kalium).

Natriumperoxyd Na_2O_2.

Diese Substanz, welche wegen ihrer energisch oxydierenden Eigenschaften Handelsartikel geworden ist, erhält man durch Verbrennen von trockenem Natrium an der Luft als schweres, gelbliches Pulver, welches folgende charakteristische Reaktionen gibt:

Verhalten zu Wasser. Übergießt man die Substanz im Reagensglas mit wenig Wasser, so tritt unter starker Erwärmung und Zischen lebhafte Sauerstoffentwicklung auf (ein glimmendes Holzspänchen entzündet sich).[1]) Das Wasser zersetzt das Natriumperoxyd nach der Gleichung:

$$Na_2O_2 + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2O_2$$

Durch die Reaktionswärme aber zerfällt stets ein Teil des Wasserstoffperoxyds in Wasser und Sauerstoff.

Vermeidet man die Erwärmung, indem man das Natriumperoxyd in kleinen Portionen in eiskaltes Wasser wirft, so löst es sich fast ohne Sauerstoffentwicklung zu einer klaren, stark alkalischen Flüssigkeit, die alle Reaktionen des Wasserstoffperoxyds gibt.

Stellt man Natriumperoxyd auf ein Uhrglas unter eine Glocke und daneben ein Schälchen mit Wasser, so geht das Natriumperoxyd nach 12stündigem Stehen in rein weißes Hydrat ($Na_2O_2 + 2\,H_2O$) über, das sich ohne Sauerstoffentwicklung in Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst.

Reaktionen des Wasserstoffperoxyds.

a) In saurer Lösung.

Will man die durch Lösen des Natriumperoxyds in Wasser enthaltene Lösung hiezu verwenden, so muß sie unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert werden.

1. **Titansulfat** gibt eine deutliche Gelbfärbung, herrührend von der Bildung von Pertitansäure.

Dies ist die empfindlichste Reaktion auf Wasserstoffperoxyd. Das zu dieser Reaktion dienende Titansulfat bereitet man sich

[1]) Hiebei können Explosionen auftreten, weil das Handelsprodukt manchmal metallisches Natrium enthält, welches mit dem Wasser Wasserstoff entwickelt; der gleichzeitig gebildete Sauerstoff liefert Knallgas, das sich beim Nähern des glimmenden Spans entzündet. (Privatmitteilung von E. Constam.)

durch Schmelzen von 1 Teil des käuflichen Titandioxyds mit 15—20 Teilen Kaliumpyrosulfat und Lösen der Schmelze, nach dem Erkalten, in kalter verdünnter Schwefelsäure.

2. **Chromsäure.** Schüttelt man die saure Wasserstoffperoxydlösung mit alkoholfreiem Äther, fügt dann eine Spur einer Kaliumdichromatlösung hinzu und schüttelt wieder, so färbt sich die oben schwimmende ätherische Lösung prächtig blau, infolge der Bildung von Chromperoxyd. $^1/_{10}$ *mgr* Wasserstoffperoxyd lassen sich nach dieser Reaktion nach Al. Lehner eben noch nachweisen.[1])

3. **Permangansäure** in saurer Lösung wird unter Sauerstoffentwicklung entfärbt:

$$2\ KMnO_4 + 4\ H_2SO_4 + 5\ H_2O_2 =$$
$$= 2\ KHSO_4 + 2\ MnSO_4 + 8\ H_2O + 5\ O_2$$

Ähnlich wie die Permangansäure werden viele andere Peroxyde und Oxyde unter Sauerstoffentwicklung durch Wasserstoffperoxyd reduziert, so z. B. Ag_2O, Pb_3O_4, PbO_2, MnO_2 etc.

$$Ag_2O + H_2O_2 = H_2O + O_2 + 2\,Ag$$
$$PbOO + H_2O_2 = H_2O + O_2 + PbO \text{ etc.}$$

4. **Ferricyankalium und Ferrichlorid.** Versetzt man eine möglichst neutrale Lösung von sehr verdünntem Ferrichlorid mit einer Spur Ferricyankalium, so daß die Lösung deutlich gelb erscheint, und fügt hierauf eine fast neutrale Wasserstoffperoxydlösung hinzu, so färbt sich die Lösung bald grün und scheidet nach einigem Stehen Berlinerblau ab. Es wird hiebei das Ferricyankalium zu Ferrocyankalium reduziert, das mit dem Ferrichlorid Berlinerblau erzeugt:

$$2\ [Fe(CN)_6]K_3 + H_2O_2 = 2\ [Fe(CN)_6]K_3H + O_2$$
und $$3\ [Fe(CN)_6]K_3H + 4\ FeCl_3 = 9\ KCl + 3\ HCl + Fe_7(CN)_{18}$$

Nach Schönbein (J. f. pr. Ch. 79, p. 67, 1860) lassen sich nach dieser Methode die allergeringsten Spuren von Wasserstoffperoxyd nachweisen ($^2/_{100}$ *mgr* H_2O_2 pro Liter).

Da aber Ferricyankalium durch viele andere Substanzen ($SnCl_2$, SO_2 etc.) zu Ferrocyankalium reduziert wird, so kann die Reaktion leicht zu Irrtümern führen.

---

[1]) Bei der Prüfung auf Wasserstoffperoxyd muß man stets einen blinden Versuch mit dem Äther und der Chromsäure allein ausführen, weil ersterer häufig für sich die Wasserstoffperoxydreaktion gibt. Äther, der einige Zeit an der Luft gestanden hat, enthält stets geringe Mengen Äthylperoxyd $(C_2H_5)_4O_3$?, das sich, Chromsäure gegenüber, wie Wasserstoffperoxyd verhält. Berthelot (Bull. 36, 5, 72). Um Äther von dieser Verbindung zu befreien, läßt man ihn über Nacht über Natrium stehen und destilliert ihn dann ab.

5. Jodkaliumstärke. Versetzt man eine saure Jodkaliumstärkelösung mit Wasserstoffperoxyd, so tritt sofort Blaufärbung ein:

$$2\ KJ + H_2O_2 = 2\ KOH + J_2$$

Mittels dieser Reaktion lassen sich $^5/_{100}$ *mgr* H_2O_2 pro Liter nachweisen.

b) In alkalischer Lösung.

1. Goldchlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffentwicklung zu Metall reduziert. Dasselbe scheidet sich meistens in Form eines sehr fein zerteilten, im auffallenden Lichte braun, im durchgehenden Lichte grünblau erscheinenden Pulvers ab:

$$2\ AuCl_3 + 3\ H_2O_2 + 6\ NaOH = 6\ NaCl + 6\ H_2O + 3\ O_2 + 2\ Au$$

Bei Anwendung von sehr verdünnter Goldlösung scheidet sich das Gold bisweilen als zusammenhängendes goldgelbes Häutchen an der Wandung des Reagensglases ab.

2. Mangan-, Nickel- und Kobaltsalze geben braune bis schwarze Fällungen:

$$MnCl_2 + 2\ KOH + H_2O_2 = 2\ KCl + H_2O + \underset{\text{braun}}{MnO_3H_2}$$

$$2\ NiCl_2 + 4\ KOH + H_2O_2 = 4\ KCl + 2\ \underset{\text{schwarz}}{Ni(OH)_3}$$

$$2\ CoCl_2 + 4\ KOH + H_2O_2 = 4\ KCl + 2\ \underset{\text{schwarz}}{Co(OH)_3}$$

Hypochlorite geben mit Mangan-, Nickel- und Kobaltsalzen dieselben Reaktionen wie das Wasserstoffperoxyd, nicht aber mit Goldchlorid.

Die Hauptreaktionen das Natriums sind die

auf trockenem Wege.

Die Natriumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme monochromatisch gelb, leicht von der gelben Leuchtgasflamme wie folgt zu unterscheiden. Beleuchten wir einen orange gefärbten Körper, eine Siegellackstange, einen Kristall von Kaliumdichromat, mit weißem Lichte (alle glühenden festen Körper strahlen weißes Licht aus), so werden die roten und gelben Strahlen reflektiert: der Körper erscheint orange. Beleuchten wir aber diesen Körper mit monochromatischem Natriumlicht, so können nur gelbe Strahlen reflektiert werden: der Körper erscheint gelb (sehr empfindlich).

Spektrum: Eine gelbe Linie mit der D-Linie des Sonnenspektrums zusammenfallend. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich; der $^1/_{10000000}$ Teil eines Milligramms Natrium kann noch im Spektrum erkannt werden.

Ammonium = NH_4. At.-Gew. = 18·042.

Vorkommen: In kleiner Menge als Karbonat und Nitrit in der Luft; als Chlorammonium (NH_4Cl) findet es sich in den Spalten tätiger Vulkane. Bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen: der Eiweißstoffe, des Harnstoffes etc. bilden sich Ammoniumderivate:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{C = O \begin{matrix} -NH_2 \\ -NH_2 \end{matrix}} + H_2O = CO_2 + 2\ NH_3$$

ebenso bei der trockenen Destillation vieler stickstoffhaltiger Substanzen, wie Steinkohle, Horn, Haar etc.

Obgleich das Ammonium nur in Form seines Amalgams bekannt ist, so sind wir berechtigt, das Ammonium als Metall aufzufassen, einmal, weil die Ammonsalze bei der Elektrolyse in das Kation $NH_4(NH_3 + H)$ und das zugehörige Anion zerfallen und ferner, weil die Ammoniumsalze denen des Kaliums isomorph sind.

Reaktionen auf nassem Wege.

Die Ammonsalze zeigen in vielen Reaktionen die größte Analogie mit den Kaliumsalzen; sie geben mit:

1. **Platinichlorwasserstoffsäure** eine gelbe, kristallinische Fällung:

$$H_2[PtCl_6] + NH_4Cl = (NH_4)_2[PtCl_6] + 2\ HCl$$

Dieses Salz unterscheidet sich von dem entsprechenden Kaliumsalz

α) durch sein Verhalten beim Glühen; es hinterläßt nur Platin:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] = 2\ NH_4Cl + 2\ Cl_2 + Pt$$

β) durch sein Verhalten beim Behandeln mit starken Basen, wobei der Geruch des Ammoniaks auftritt:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + 2\ NaOH = Na_2[PtCl_6] + 2\ H_2O + 2\ NH_3$$

2. **Weinsäure** erzeugt, wie beim Kalium, eine weiße, kristallinische Fällung von Ammoniumhydrotartrat. Zusatz von Natriumacetat und Reiben der Gefäßwände begünstigen die Bildung des Niederschlages:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4Cl = \begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + HCl$$

Das Ammoniumhydrotartrat ist, wie das entsprechende Kaliumsalz, löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Von dem Kaliumsalz unterscheidet es sich durch sein Verhalten beim Glühen: es hinterbleibt nur Kohle, der Rückstand braust mit Salzsäure nicht auf; ferner entwickelt es Ammoniak beim Erhitzen mit Natronlauge. Viel sicherer als mit obigen Reagentien weist man die Ammonsalze nach, indem man sie mit starken Basen erwärmt; man wendet meistens Natronlauge an. Alle Ammonsalze entwickeln hiebei Ammoniak, welches erkannt werden kann am Geruch, an der Fähigkeit Merkuronitratpapier zu schwärzen:

$$2\begin{matrix} Hg - NO_3 \\ | \\ Hg - NO_3 \end{matrix} + 4\,NH_3 + H_2O = 3\,(NH_4)NO_3 + \underbrace{+\,O\left\langle\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\right\rangle NH_2 - NO_3 + Hg_2}_{\text{schwarz}}\ ^{1)}$$

rotes Lackmuspapier zu bläuen und ferner daran, daß es mit Chlorwasserstoff (Glasstab mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet) dichte Nebel von Salmiak gibt:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Die vorerwähnten Reaktionen genügen nicht, um minimale Mengen Ammoniak, wie sie in Trink- und Mineralwässern vorkommen, nachzuweisen. In diesem Falle benützt man das Nesslersche Reagens (eine alkalische Lösung von Merkurikaliumjodid: $[HgJ_4]K_2$) Größere Mengen von Ammoniak erzeugen eine braune Fällung:

$$2\,[HgJ_4]K_2 + 3\,KOH + NH_4OH = O\left\langle\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\right\rangle NH_2 - J + \\ + 3\,H_2O + 7\,KJ$$

von enorm färbender Kraft, so daß die geringsten Spuren von Ammoniak durch eine deutliche Gelbfärbung der Flüssigkeit erkannt werden.

Um mit Hilfe dieser Reaktion das Ammoniak in einem Trinkwasser nachzuweisen, verfährt man wie folgt:

---

[1]) Läßt man NH_3 auf $HgO + H_2O$ einwirken, so entsteht die Millonsche Base:

$$\left.\begin{matrix} HO - Hg \\ HO - Hg \end{matrix}\right\rangle NH_2\,O - H,$$

welche durch Behandeln mit Säuren Salze liefert, von der Form:

$$O\left\langle\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\right\rangle NH_2 - x$$

$$O\left\langle\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\right\rangle NH_2 - NO_3;\ O\left\langle\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\right\rangle NH_2 - J \text{ etc.}$$

Zunächst muß der Apparat (Fig. 4) völlig von etwaigem Ammoniak befreit werden. Zu diesem Zwecke bringt man 500 *ccm* Brunnenwasser in eine Retorte mit aufwärts gebogenem Halse, fügt 1 *ccm* gesättigter, ausgekochter Sodalösung hinzu und destilliert. (Das Ende des Retortenhalses wird in die Kühlröhre geschoben; man verdichte nicht mit Gummi, da das sich bildende Kondensationswasser vollständig genügt.)

Die Destillation setzt man so lange fort, bis 50 *ccm* des Destillates, das in kleine 50 *ccm*-Zylinder von farblosem Glase aufgefangen wird, mit 1 *ccm* der Nesslerschen Lösung versetzt und umgerührt, nach $^1/_4$ Stunde keine Spur einer Gelbfärbung zeigt. Nun ist der Apparat für den eigentlichen Versuch vorbereitet.

Der eigentliche Versuch. Man entleert die Retorte durch den Tubus, gießt 500 *ccm* des zu untersuchenden Wassers hinein, setzt 1 *ccm* der gesättigten Sodalösung hinzu und destilliert

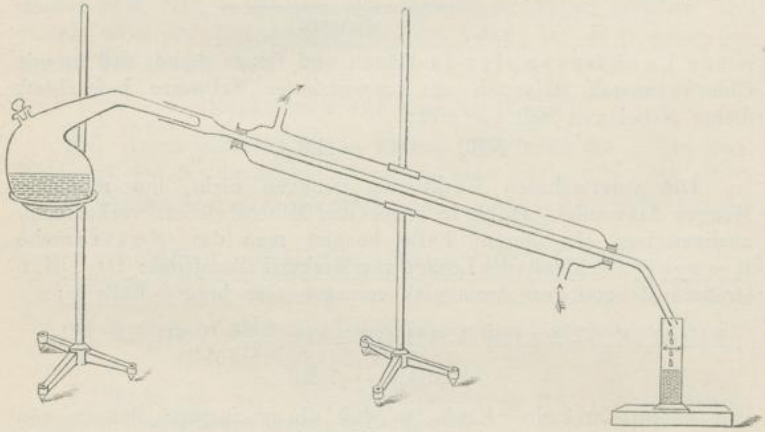


Fig. 4.

50 *ccm* ab, welche mit 1 *ccm* der Nesslerschen Lösung versetzt und umgerührt werden. Bei Anwesenheit von größeren Ammoniakmengen tritt sofort eine Gelbfärbung ein, welche nach einigem Stehen orange wird; bei sehr großen Ammoniakmengen entsteht eine braune Fällung. Sind nur Spuren vorhanden, so wird die Flüssigkeit erst nach einigem Stehen schwach gelb.

Die hiezu zu verwendende Nesslersche Lösung[1]) wird wie folgt bereitet: Man löst 6 *gr* Merkurichlorid in 50 *ccm* ammoniak-

[1]) Vergl. L. W. Winkler Ch. Zent. Bl. 1899 II, p. 320.

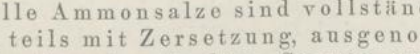
freiem Wasser[1]) von 80° C in einer Porzellanschale, fügt 7·4 *gr* Jodkalium, in 50 *ccm* Wasser gelöst, hinzu, läßt erkalten, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht dreimal durch Dekantation mit je 20 *ccm* kalten Wassers, um alles Chlorid möglichst zu entfernen. Nun fügt man 5 *gr* Jodkalium hinzu, wobei, auf Zusatz von wenig Wasser, das Merkurijodid in Lösung geht. Die so erhaltene Lösung spült man in einen 100 *ccm* Kolben, fügt 20 *gr* NaOH, in wenig Wasser gelöst, hinzu und verdünnt, nach dem Erkalten der Lösung, mit Wasser auf 100 *ccm*. Hat sich die Flüssigkeit völlig geklärt, so hebert man sie sorgfältig in eine reine Flasche ab und bewahrt im Dunkeln auf.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Ammonsalze beim Erhitzen im Glührohr (kleines Reagensglas).

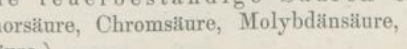
Alle Ammonsalze sind vollständig flüchtig, teils ohne, teils mit Zersetzung, ausgenommen diejenigen, welche feuerbeständige Säuren enthalten. (Borsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure und Vanadinsäure.)

Ohne Zersetzung flüchtig sind allein die Halogenverbindungen; sie geben ein weißes Sublimat. Alle Ammonsalze, welche beim Erhitzen Zersetzung erleiden, spalten Wasser ab; so gibt das Nitrat: Wasser und Stickoxydul:



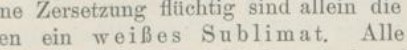
$$NH_4NO_3 = 2\,H_2O + N_2O$$

das Nitrit: Wasser und Stickstoff:



$$NH_4NO_2 = 2\,H_2O + N_2$$

das Sulfat: Wasser, Stickstoff, Ammoniak und Schwefeldioxyd:



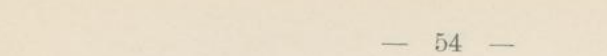
$$3\,(NH_4)_2SO_4 = N_2 + 4\,NH_3 + 6\,H_2O + 3\,SO_2$$

das Oxalat: Wasser, viel Ammoniak, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Dicyan, letzteres erst gegen Ende der Reaktion, am besten durch den Geruch zu erkennen.

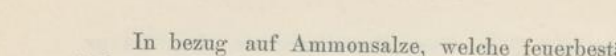
---

[1]) Ammoniakfreies Wasser erhält man durch Destillation von gewöhnlichem destillierten Wasser oder gutem Brunnenwasser, nach Zusatz von etwas Soda. Das zuerst übergehende Destillat, welches immer Ammoniak enthält, wird so lange beseitigt, bis die Nesslersche Reaktion negativ ausfällt, was eintritt, wenn ungefähr $^1/_4$ des ursprünglichen Wassers destilliert ist. Was nun übergeht, ist frei von Ammoniak und wird zur Bereitung der Nesslerschen Lösung verwendet. Die Destillation muß aber unterbrochen werden, wenn etwa $^5/_6$ des anfänglichen Wasserquantums destilliert sind, weil der Rest wiederum Ammoniak enthalten kann. (Zersetzung stickstoffhaltiger, organischer Substanzen, die im Wasser vorkommen können und ihren Stickstoff erst dann als Ammoniak abgeben, wenn die Lauge stärker konzentriert wird.)

In bezug auf Ammonsalze, welche feuerbeständige Säuren enthalten, sei noch das Verhalten des Phosphats und Bichromats erwähnt:



$$2\,(NH_4)_3PO_4 = 6\,NH_3 + 2\,H_2O + 2\,\underset{\text{Metaphosphorsäure}}{HPO_3}$$



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = 4\,H_2O + 2\,N + Cr_2O_3$$

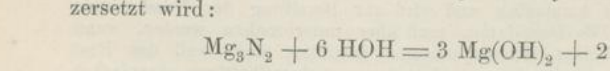
Das Chromoxyd bleibt als voluminöse teeblätterartige Masse zurück. Ammonsalze färben die Flamme nicht sehr charakteristisch; beim Verflüchtigen wird die Flamme grünlich gesäumt.

Magnesium = Mg. At.-Gew. = 24·36.

Sp. Gew. = 1·75, F. P. = 632·6° C.

Vorkommen. Die Magnesiumverbindungen sind in der Natur sehr verbreitet. Die wichtigsten Magnesiummineralien sind Magnesit ($MgCO_3$), rhomboedrisch, isomorph dem Calcit; Dolomit [$(CaMg)CO_3$]; Brucit ($Mg(OH)_2$, rhomboedrisch; Carnallit ($MgCl_2, KCl + 6\,H_2O$), rhombisch; Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$), monosymmetrisch; Bittersalz ($MgSO_4 + 7\,H_2O$), rhombisch; Spinell ($MgAl_2O_4$), regulär, isomorph dem Magnetit (Fe_3O_4) und dem Chromit ($FeCr_2O_4$). Ferner kommt das Magnesium in zahlreichen Silikaten vor. So sind die Mineralien der Olivingruppe fast alle magnesiumhaltig. Hieher gehören: Forsterit (Mg_2SiO_4), Monticellit ($(CaMg)SiO_4$), Olivin ($(FeMg)SiO_4$), rhombisch. Ein wichtiges Zersetzungsprodukt der Olivinmineralien ist der Serpentin ($Mg_3H_4Si_2O_9$). Die Mineralien der Pyroxen-Amphibolgruppe, welche sich alle von dem rhombisch kristallisierenden Enstatit ($MgSiO_3$) ableiten; hieher gehören: der Augit ($MgAl_2SiO_6$), Hornblende ($CaMg_2Al_2Si_2O_{12}$) und Tremolit ($CaMg_3SiO_{12}$), alle drei monosymmetrisch kristallisierend. Asbest ist feinfaseriger Tremolit; Meerschaum ist ein Magnesiumsilikat von der Zusammensetzung $H_4Mg_2Si_3O_{10}$. Ganz ähnlich zusammengesetzt ist der Talk ($H_2Mg_3Si_4O_{12}$), auch Speckstein genannt.

Eigenschaften des Magnesiums. Das Magnesium ist ein silberweißes Metall. Es zersetzt das Wasser langsam, bildet ein Oxyd (MgO), das sich nur wenig in Wasser löst und dann schwach alkalisch reagiert. Das Magnesium verbindet sich bei 300° direkt mit Stickstoff unter Bildung von Magnesiumnitrid (Mg_3N_2), welches durch Wasser leicht in Magnesiumhydroxyd und Ammoniak zersetzt wird:



$$Mg_3N_2 + 6\,HOH = 3\,Mg(OH)_2 + 2\,NH_3$$

Die Salze des Magnesiums sind fast alle farblos und in Wasser löslich. Unlöslich sind: Hydroxyd, Karbonat, Phosphat, Arseniat,

Arsenit. Das Sulfid, welches nur auf trockenem Wege erhalten werden kann, spaltet sich durch Wasser glatt in Hydroxyd und Schwefelwasserstoff (Hydrolyse).

Dampft man eine wässerige Lösung von Magnesiumchlorid im Wasserbade zur Trockene, so findet keine hydrolytische Spaltung statt; das zurückbleibende Salz: $MgCl_2 + 6\,H_2O$ löst sich vollkommen klar in Wasser auf. Erhitzt man aber das kristallwasserhaltige Chlorid auf 106° und höher, so entweichen bedeutende Mengen Chlorwasserstoff, unter Hinterlassung von in Wasser unlöslichem basischen Magnesiumchlorid:

$$\begin{matrix} Mg \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} \\ Mg \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \Big\rangle O = \begin{matrix} Mg - Cl \\ \\ Mg - Cl \end{matrix} \Big\rangle O + 2\,HCl$$

Mischt man eine gesättigte Lösung von Magnesiumchlorid mit Magnesiumoxyd, so erstarrt die Mischung bald, unter Bildung einer steinharten Masse von Magnesiumoxychlorid, die als Magnesiazement bekannt ist.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak. Versetzt man eine neutrale Magnesiumsalzlösung bei Abwesenheit von Ammonsalzen mit Ammoniak, so entsteht eine weiße gallertartige Fällung von Magnesiumhydroxyd. Die Fällung ist aber keineswegs quantitativ; in verdünnter Lösung, bei Anwendung von nur wenig überschüssigem Ammoniak, fällt nur ein sehr kleiner Teil, bei etwas größerem Überschuß an Ammoniak fällt mehr und bei sehr großem Überschuß des letzteren fällt der größte Teil des Magnesiums als Hydroxyd aus; aber quantitativ wird die Fällung nie. Ganz anders verhält sich die Sache bei Gegenwart von Ammonsalzen; es entsteht in diesem Falle durch Ammoniak, auch wenn dieses in sehr großem Überschuß vorhanden ist, in der Kälte keine Fällung und in der Hitze eine solche nur bei sehr großer Ammoniakkonzentration. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$MgCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

Bei Gegenwart von viel Ammoniaksalz verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links, und zwar quantitativ; bei Gegenwart von viel Ammoniak verläuft sie von links nach rechts, jedoch nie vollständig.

Wie wir später sehen werden, verhalten sich die zweiwertigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe Ammoniak gegenüber ganz

wie das Magnesium; ganz anders dagegen die dreiwertigen Metalle dieser Gruppe. Diese werden aus ihren Salzlösungen durch Ammoniak, auch wenn dieses in noch so geringem, und Ammonsalze in noch so großem Überschuß vorhanden sind, quantitativ als Hydroxyde [1]) gefällt.

Warum verhält sich nun das Magnesium so sehr verschieden von Aluminium, Ferrieisen etc.? Die Antwort hierauf verdanken wir Lovén. [2]) Sie ist in der verschiedenen Löslichkeit der beiden Hydroxyde begründet.

Das Magnesiumhydroxyd ist in Wasser merklich löslich (die wässerige Lösung reagiert ja alkalisch). Befindet sich aber Magnesiumhydroxyd in Wasser suspendiert, so muß die Lösung damit gesättigt sein und der gelöste Teil ist nach dem Massenwirkungsgesetz fast ganz elektrolytisch dissoziiert:

$$Mg(OH)_2 \rightleftarrows \overset{+}{Mg} + \overset{-}{OH} + \overset{-}{OH}$$

$$\frac{[Mg] \,.\, [OH]^2}{[Mg(OH)_2]} = k$$

Jede Vergrößerung von [OH] würde eine Vergrößerung von $[Mg(OH)_2]$ bedingen und, da die Lösung bereits mit Magnesiumhydroxyd gesättigt ist, so würde dies eine neue Abscheidung dieses Körpers zur Folge haben.

Würden wir aber, auf irgend eine Weise, die Konzentration der Hydroxylionen vermindern, so würde die des Magnesiumhydroxyds abnehmen, das gestörte Gleichgewicht würde sich wieder herstellen, d. h. die Flüssigkeit würde auf das suspendierte Magnesiumhydroxyd lösend wirken etc., bis schließlich alles Hydroxyd gelöst wäre.

Da nun das Löslichkeitsprodukt [3]) des Magnesiumhydroxyds recht beträchtlich ist, so folgt, daß zur Abscheidung desselben eine erhebliche Konzentration der Hydroxylionen erforderlich ist. Die Hydroxylionen stammen aus der wässerigen Ammoniaklösung nach der Gleichung:

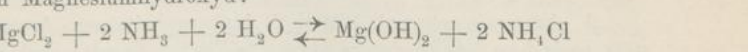
$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{OH}$$

Ammoniak aber ist nur in sehr geringem Grade dissoziierbar, folglich enthält die Lösung nur sehr wenig Ammonium- und Hydroxylionen und die Konzentration der letzteren wird durch Erhöhung der NH_4-Ionen (durch Zusatz irgend eines Ammonsalzes, einer

[1]) Ausgenommen Uran, das als Ammoniumuranat gefällt wird.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Ch. XI (1896), S. 404.
[3]) Vergl. Seite 17.

starken Säure)[1]) sehr stark abnehmen, so daß eine Lösung mit außerordentlich wenig OH-Ionen resultiert.

Versetzt man nun eine Magnesiumchloridlösung mit Ammoniak, so bedingen die wenigen vorhandenen Hydroxylionen eine Abscheidung von Magnesiumhydroxyd:



$$MgCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

Aber gleichzeitig mit der Bildung des Magnesiumhydroxyds steigt durch Erzeugung von Chlorammonium die Konzentration der NH_4-Ionen, wodurch eine weitere Dissoziation des Ammoniaks verhindert und infolgedessen die weitere Fällung des Magnesiumhydroxyds gehemmt wird.

Fügt man aber zu der Lösung, worin Magnesiumhydroxyd suspendiert ist, noch mehr Chlorammonium, so nimmt die Konzentration der noch vorhandenen Hydroxylionen ab, das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds wird nicht erreicht, die Flüssigkeit wirkt daher lösend auf das Hydroxyd ein.

Ganz ähnlich verhalten sich, wie oben erwähnt, die zweiwertigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe. Dreiwertiges Eisen, Aluminium etc. aber verhalten sich Ammoniak gegenüber ganz anders; sie werden, auch bei Gegenwart eines noch so großen Überschusses von Ammonsalz, durch Ammoniak, wenn nur in geringstem Überschuß vorhanden, quantitativ gefällt, weil die Hydroxyde dieser Metalle in Wasser ganz unlöslich sind, oder in anderen Worten, weil ihr Löslichkeitsprodukt so gering ist, daß es auf Kosten der wenigen vorhandenen Hydroxylionen sofort überschritten wird, wodurch die Abscheidung erfolgt.

Früher versuchte man die Nichtfällbarkeit des Magnesiums bei Gegenwart von Ammonsalzen durch Ammoniak durch die Annahme von komplexen Salzen wie: $[MgCl_3]NH_4$ und $[MgCl_4](NH_4)_2$ zu erklären, allein dies ist, nach den Versuchen Lovéns[2]) nicht richtig; es existieren keine komplexen Magnesiumsalze von obiger oder ähnlicher Zusammensetzung.

Dadurch, daß Magnesium, auch Ferroeisen, Mn, Ni, Co, Zn, bei Gegenwart von Chlorammonium durch Ammoniak nicht gefällt wird, haben wir ein Mittel, sie von den übrigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe (Ferrieisen, Al, Cr, Ti, U) zu trennen. Soll die Trennung in der Hitze geschehen, so ist mehr Ammonsalz nötig, um die Fällung des Magnesiums zu verhindern, als in der Kälte. Will man also in der Hitze arbeiten, so spare man nicht an Chlorammonium.

---

[1]) Vergl. Seite 13.

[2]) Zeitschr. f. anorg Ch. XI (1896), S. 404. Ferner Treadwell, Ztschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 326. — Herz ebenda: 38 (1983), S. 138.

2. **Baryumhydroxyd** fällt das Magnesium fast quantitativ als Hydroxyd aus seinen Lösungen, aber nur bei Abwesenheit von Ammonsalzen:

$$MgCl_2 + Ba(OH)_2 = BaCl_2 + Mg(OH)_2$$

3. **Ammonkarbonat** fällt bei Abwesenheit von Ammonsalzen stets basisches Salz, meistens nur beim Erwärmen oder nach längerem Stehen. Die Zusammensetzung des ausfallenden Salzes schwankt mit der Temperatur und der Konzentration der Lösung; oft erhält man folgendes Salz:

$$4\ MgSO_4 + 4\ (NH_4)_2CO_3 + H_2O =$$
$$= Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 + CO_2 + 4\ (NH_4)_2SO_4$$

4. **Natriumphosphat**, das eigentliche Reagens auf Magnesium, erzeugt in chlorammoniumhaltigen Lösungen, bei Gegenwart von Ammoniak, eine weiße, kristallinische (rhombisch, hemimorph) Fällung von Magnesiumammoniumphosphat:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 = 2NaCl + MgNH_4PO_4\ ^{1)}$$

Reiben der Gefäßwände beschleunigt das Entstehen des Niederschlages. Aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag oft erst nach längerem Stehen ab.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Magnesiumverbindungen werden beim Glühen an der Luft mehr oder weniger verändert, unter Hinterlassung von Oxyd oder von basischem, unlöslichem Salz. Versetzt man aber irgend eine Magnesiumverbindung mit Soda und erhitzt vor dem Lötrohr auf der Kohle, so bleibt weißes, stark leuchtendes Magnesiumoxyd zurück. Dasselbe Verhalten zeigen Calcium-, Strontium- und Aluminiumverbindungen.

Die Magnesiumsalze sind nicht flüchtig, sie färben daher die Flamme nicht und geben kein Flammenspektrum, wohl aber ein charakteristisches Funkenspektrum.

Nachweis der Alkalien neben Magnesium und Trennung von letzterem.

Es seien diese Metalle in Form ihrer Chloride vorhanden.

Man prüft zunächst einen kleinen Teil der Substanz auf Ammonium, durch Erhitzen mit Natronlauge. Der Rest der Substanz wird zur Prüfung auf Magnesium, Kalium und Natrium verwendet.

---

[1]) Das Magnesiumammoniumphosphat enthält 6 Molekeln Kristallwasser.

Man teilt ihn in 2 Teile und prüft den einen Teil auf Magnesium, den anderen auf Kalium und Natrium.

Zur Prüfung auf Magnesium löst man die Substanz in möglichst wenig Wasser, oder wenn eine Lösung vorlag, so verdampft man zur Trockene und löst dann in wenig Wasser, fügt, falls die Prüfung auf Ammoniumverbindungen negativ ausfiel, etwas Chlorammonium hinzu und hierauf Ammoniak. Entsteht jetzt schon eine Fällung, so muß noch mehr Chlorammonium hinzugesetzt werden, bis sich der entstandene Niederschlag von $Mg(OH)_2$ wieder löst. Nun setzt man Natriumphosphatlösung hinzu und reibt die Gefäßwände mit einem Glasstabe. Bei Anwesenheit von Magnesiummengen bis zu einigen Zehntel Milligramm pro 100 *ccm* Lösung, wird nach 2—3 Minuten sicher eine Fällung von kristallinischem Magnesiumammoniumphosphat entstehen. Entsteht aber keine Fällung, so stelle man das Glas beiseite und beobachte nach zwölfstündigem Stehen, ob sich nicht am Boden und an der Gefäßwandung kleine Kristalle abgesetzt haben; am besten zu sehen nach Ausgießen der Flüssigkeit. Entstehen Kristalle, so sind Spuren von Magnesium vorhanden.

Prüfung auf Kalium und Natrium.

Zunächst muß die Lösung von Magnesium befreit werden, und da meistens Ammonsalze zugegen sind, so verdampft man zur Trockene und verjagt die Ammonsalze durch gelindes Glühen (die Schale darf nicht rotglühend werden, um keinen Verlust an Alkalien zu erleiden). Der Glührückstand wird mit wenig Wasser versetzt (es ist nicht nötig, daß hiebei eine klare Lösung entstehe; bei Anwesenheit von Magnesium bleibt meistens basisches Magnesiumsalz ungelöst) und Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion hinzugefügt; dann kocht man und filtriert das entstandene Magnesiumhydroxyd ab. Diese Operation muß in einer Platin- oder guten Porzellanschale, nie im Glasgefäß vorgenommen werden, weil leicht Alkali vom Glas aufgenommen wird. Das Filtrat, das nun frei von Magnesium ist, säuert man sorgfältig mit Salzsäure an, befreit von überschüssigem Baryt durch Fällen mit Ammonkarbonat und Ammoniak bei Siedetemperatur, filtriert das kristallinisch gewordene Baryumkarbonat, verdampft das Filtrat zur Trockene, verjagt die Ammonsalze, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser und überzeugt sich, durch einen abermaligen Zusatz von einigen Tropfen Ammonkarbonat und Ammoniak, ob die Fällung der Baryumsalze vollständig war, filtriert, verjagt von neuem die Ammonsalze, löst in möglichst wenig Wasser, filtriert von ausgeschiedener Kohle (herrührend von einem geringen Gehalt des Ammoniaks an Pyridinbasen, die beim Glühen verkohlen) ab und

prüft einen kleinen Teil der Lösung auf einem Uhrglas mittels Platinichlorwasserstoffsäure auf Kalium: ein gelber, kristallinischer Niederschlag zeigt Kalium an. Den größeren Teil der Lösung benützt man zur Prüfung auf Natrium mittels der Flammenreaktion und des Kaliumpyrostibiates: Ein weißer kristallinischer Niederschlag zeigt Natrium an.

IV. Gruppe oder Gruppe alkalischer Erden.

Calcium, — Strontium, — Baryum.

Allgemeine charakteristische Eigenschaften.

Die Metalle der alkalischen Erden sind zweiwertig, schwerer als Wasser, zersetzen letzteres bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von schwerlöslichen Hydroxyden, deren wässerige Lösung stark alkalisch reagiert. Die Salze sind farblos, meist in Wasser unlöslich. Die Halogenverbindungen, Nitrate, Nitrite, Acetate sind löslich. Die Karbonate sind in Wasser unlöslich und zerfallen beim Glühen in Kohlendioxyd und weißes, unschmelzbares, starkleuchtendes Oxyd:

$$CaCO_3 = CO_2 + CaO$$

Baryumkarbonat macht hievon eine Ausnahme; es verliert erst bei der strengsten Weißglut, unter Erweichen, sein Kohlendioxyd und leuchtet nicht stark.

Sehr schwer löslich sind die Sulfate und Oxalate. Von den Sulfaten ist das Baryumsulfat am schwersten, das Calciumsulfat am leichtesten, von den Oxalaten das Calciumoxalat am schwersten löslich. Die Strontiumsalze stehen in bezug auf Löslichkeit in der Mitte zwischen den Calcium- und Baryumsalzen; das Atomgewicht des Strontiums, das ja eine Funktion der Eigenschaften ist, steht ebenfalls in der Mitte. Die Halogensalze sind flüchtig und erteilen der nicht leuchtenden Gasflamme eine charakteristische Färbung.

Die Metalle der alkalischen Erden bilden Oxyde von der Formel RO und Peroxyde von der Formel RO_2, welch letztere beim Behandeln mit Säuren Wasserstoffperoxyd und Salze liefern, entsprechend dem Oxyd RO:

$$RO_2 + 2HCl = H_2O_2 + RCl_2$$

Calcium = Ca. At.-Gew. 40.

Sp. Gew. = 1·58. F. P. = 780° C.

Vorkommen. Das Calcium kommt sehr verbreitet in der Natur vor. In mächtigen Schichten und Gebirgszügen tritt es auf als Karbonat, Kalkstein, oft reich an Versteinerungen. Das Karbonat ($CaCO_3$) ist dimorph: es kristallisiert rhomboedrisch als Calcit oder Kalkspat und rhombisch als Aragonit. Ferner kommt das Calcium als Sulfat in großen Massen vor, bald als monosymmetrisch kristallisierender Gips ($CaSO_4 + 2H_2O$), bald als wasserfreies Sulfat, als Anhydrit ($CaSO_4$), der rhombisch kristallisiert. Als Fluorid, Flußspat (CaF_2), regulär kristallisierend und sehr vollkommen nach den Oktaederflächen spaltbar; als Apatit ($3Ca_3P_2O_8$, $Ca\left\langle\begin{matrix}Cl\\Fl\end{matrix}\right)$ hexagonal kristallisierend, dann in zahllosen Silikaten, wovon der monosymmetrische Wollastonit ($CaSiO_3$) und der asymmetrische Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$) genannt sein mögen.

Die Calciumminerale bilden Hauptrepräsentanten von wichtigen mineralogischen isomorphen Gruppen:

Calcitgruppe rhomboedr.	Aragonitgruppe rhombisch
Calcit $CaCO_3$	Aragonit $CaCO_3$
Magnesit $MgCO_3$	Strontianit $SrCO_3$
Dolomit $\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\right\} CO_3$	Witherit $BaCO_3$
Siderit $FeCO_3$	Cerussit $PbCO_3$
Zinkspat $ZnCO_3$	
Manganspat $MnCO_3$	

Anhydritgruppe rhombisch	Apatitgruppe hexagonal
Anhydrit $CaSO_4$	Apatit $3Ca_3P_2O_8 + Ca(ClF)$
Cölestin $SrSO_4$	Pyromorphit $3\,Pb_3P_2O_8 + PbCl_2$
Baryt $BaSO_4$	Mimetesit $3\,Pb_3As_2O_8 + PbCl_2$
Anglesit $PbSO_4$	Vanadinit $3\,Pb_3V_2O_8 + PbCl_2$

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Ammoniak**, falls es frei von Kohlensäure ist, erzeugt keine Fällung; beim Stehen an der Luft zieht es immer Kohlensäure an und verursacht alsdann eine Trübung von Karbonat.

2. **Ammoniumkarbonat.** Das käufliche Salz ist ein Gemisch von Ammoniumbikarbonat und karbaminsaurem Ammonium:[1])

[1]) Das karbaminsaure Ammonium geht beim Erwärmen der wässerigen Lösung auf 60° C glatt in Ammonkarbonat über:

$$CO\begin{cases}ONH_4\\OH\end{cases} \qquad CO\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases}$$

Ammonbikarbonat — Karbaminsaures Ammonium

Man versetzt daher das Reagens mit Ammoniak, wodurch das Bikarbonat in normales Karbonat verwandelt wird:

$$CO\begin{cases}ONH_4\\OH\end{cases} + HONH_4 = H_2O + CO\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases}$$

Das käufliche Ammonkarbonat, mit Ammoniak versetzt, erzeugt in Calciumsalzlösungen anfangs eine voluminöse flockige Fällung, welche beim Stehen allmählich, beim Erhitzen rasch, grob kristallinisch wird:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = 2\,NH_4Cl + CaCO_3$$

Diese Reaktion ist merklich reversibel. Man wende daher bei der Fällung einen Überschuß des Fällungsmittels an und setze das Erhitzen nicht länger als bis zum Kristallinischwerden des Niederschlages fort. Bei Gegenwart von vielem Chlorammonium und wenig Ammonkarbonat bleibt die Fällung oft aus.

3. **Ammonoxalat** erzeugt aus neutralen oder alkalischen Lösungen in der Kälte eine schlecht zu filtrierende, äußerst fein kristallinische Fällung; in der Hitze eine grob kristallinische, leicht zu filtrierende Fällung von Calciumoxalat: [1])

$$\begin{matrix}COONH_4\\|\\COONH_4\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\Big\rangle Ca = 2\,NH_4Cl + \begin{matrix}COO\\|\\COO\end{matrix}\Big\rangle Ca$$

Das Calciumoxalat ist in Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Mineralsäuren:

$$\begin{matrix}COO\\|\\COO\end{matrix}\Big\rangle Ca + 2\,HCl = CaCl_2 + \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$$

$$C{=}O\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases} + H_2O = C{=}O\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases}$$

In der Kälte erzeugt das karbaminsaure Ammonium mit Calciumsalzen keine Fällung, weil das Calciumsalz löslich ist. Erhitzt man aber die Lösung auf 60° C, so fällt das Calcium als Karbonat quantitativ aus:

$$\begin{matrix}C{=}O\\ \\ C{=}O\end{matrix}\begin{matrix}NH_2 & H\\ \\ NH_2 & H\end{matrix}\Big\rangle \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\rangle Ca + O = 2\,NH_3 + CO_2 + CaCO_3$$

[1]) Auch bei Gegenwart von viel Ammonsalz wird das Calcium durch Ammonoxalat in der Hitze nach einigem Stehen quantitativ ausgefällt.

Ammoniak fällt aus dieser Lösung das Calciumoxalat unverändert aus, indem die freigewordene Oxalsäure und die überschüssige Mineralsäure in Ammonsalze verwandelt werden, wodurch die Bedingungen zur Bildung des Calciumoxalates wieder gegeben sind.

Calciumoxalat wird durch Kochen mit Sodalösung leicht in Karbonat verwandelt:

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>Ca + Na_2CO_3 = Na_2C_2O_4 + CaCO_3$$

4. **Schwefelsäure** erzeugt nur in konzentrierten Lösungen eine Fällung:

$$CaCl_2 + H_2SO_4 = 2\,HCl + CaSO_4$$

100 Teile Wasser lösen bei 40° C 0·214 *gr* ($CaSO_4 + 2\,H_2O$) auf.

Versetzt man eine wässerige Calciumsulfatlösung mit Alkohol, so fällt alles Calcium als Gips aus.

Calciumsulfat löst sich in heißer, verdünnter Salzsäure; ebenso leicht in konzentrierter Ammonsulfatlösung, unter Bildung von $CaSO_4$, $(NH_4)_2SO_2$, welches durch Wasser zersetzt wird.

5. **Gipslösung** erzeugt in Calciumlösungen keine Fällung (Unterschied von Strontium und Baryum).

6. **Natriumphosphat** (Na_2HPO_4) gibt in neutraler Lösung eine weiße flockige Fällung von Calciumhydrophosphat:

$$Ca\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix} + \begin{matrix}NaO\\NaO\\HO\end{matrix}\!\!>PO = 2\,NaCl + \begin{matrix}Ca-O\\ \diagdown O-\\H-O\end{matrix}\!\!>P=O$$

Fügt man gleichzeitig Ammoniak hinzu, so fällt das tertiäre Calciumphosphat aus:

$$2\,Na_2HPO_4 + 2\,NH_3 + 3\,CaCl_2 = 4\,NaCl + 2\,NH_4Cl + Ca_3P_2O_8$$

Beide Salze sind in Mineralsäuren und Essigsäure löslich.

Ammoniak fällt aus der sauren Lösung stets das tertiäre Salz wieder aus.

7. **Alkalichromate** geben keine Fällung. (Unterschied von Baryum.)

8. **Absoluter Alkohol** löst das Chlorid und das Nitrat leicht auf, ebenso werden diese Salze in einem Gemisch von gleichen Teilen absolutem Alkohol und Äther gelöst.

Alle zerfließlichen Salze, mit Ausnahme der Pottasche (K_2CO_3), lösen sich in absolutem Alkohol. Die nicht zerfließlichen Salze sind in Alkohol unlöslich oder sehr schwer löslich. Ausnahme hievon bildet das nicht zerfließliche Merkuri-

chlorid ($HgCl_2$), welches in Alkohol viel leichter löslich ist als in Wasser.

9. **Wasser** zersetzt das Calciumkarbid, -Phosphid und -Nitrid bei gewöhnlicher Temperatur wie folgt:

a) Das Carbid.

$$CaC_2 + 2\,HOH = Ca(OH)_2 + \underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2}$$

Hiebei entweicht das Acetylen als lauchartig riechendes[1]) Gas, welches, in ammoniakalisches Kupferchlorür geleitet, einen lebhaft roten Niederschlag von Acetylenkupfer gibt, der im trockenen Zustande durch Schlag, Reibung oder Erwärmung sehr heftig explodiert, im feuchten Zustand ganz gefahrlos ist.

b) Das Phosphid.

$$Ca_3P_2 + 6\,HOH = 3\,Ca(OH)_2 + 2\,PH_3$$

Der entweichende, knoblauchartig riechende Phosphorwasserstoff ist selbstentzündlich, weil er stets geringe Mengen des flüssigen selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs (P_2H_4) enthält.

c) Das Nitrid.

$$Ca_3N_2 + 6\,HOH = 3\,Ca(OH)_2 + 2\,NH_3$$

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben die Calciumverbindungen weißes, unschmelzbares Oxyd.

Die flüchtigen Calciumverbindungen färben die nicht leuchtende Gasflamme ziegelrot.

Spektrum: Mehrere Linien in Orange und Gelb, eine in Grün und eine in Ultraviolett. Von diesen Linien sind die in Orange und Grün besonders hell. Man sieht meistens drei Linien: die fast nie fehlende Natriumlinie und rechts und links davon, in fast gleicher Entfernung, die helle, orange und die grüne Linie. (Siehe Spektraltafel.)

Brant.:

Strontium = Sr. At.-Gew. = 87·6.

Sp. Gew. = 2·5. F. P. Rotglut.

Vorkommen. Das Strontium findet sich überall, wo Calcium vorkommt, aber meistens nur in sehr geringer Menge. Eigentliche Strontiummineralien existieren nur wenige. Die wichtigsten sind:

---

[1]) Reines Acetylen ist geruchlos. Der lauchartige Geruch stammt von Spuren von Phosphorwasserstoff her. Fast jedes Calciumkarbid enthält geringe Spuren von Calciumphosphid, das mit Wasser lauchartig riechenden Phosphorwasserstoff entwickelt.

Strontianit ($SrCO_3$), rhombisch, isomorph dem Aragonit, und Cölestin ($SrSO_4$), rhombisch, isomorph dem Baryt etc.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Ammoniak**: wie bei Calcium.

2. **Ammonkarbonat**: wie bei Calcium.

3. **Ammonoxalat**: wie bei Calcium, nur ist das Strontiumoxalat in Essigsäure etwas löslich.

4. **Schwefelsäure** (verdünnt) erzeugt eine weiße Fällung von Strontiumsulfat:

$$SrCl_2 + H_2SO_4 = 2\,HCl + SrSO_4$$

Das Strontiumsulfat ist viel schwerer löslich als Calciumsulfat (6900 Teile Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 1 Teil $SrSO_4$), aber leichter als Baryumsulfat. Es ist löslich in kochender Salzsäure, unlöslich in Ammonsulfat. Durch Kochen mit Ammonkarbonatlösung wird das Strontiumsulfat in Karbonat verwandelt:

$$SrSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = SrCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

5. **Gipslösung** erzeugt nach einiger Zeit aus neutraler oder schwach saurer Lösung eine Fällung von Strontiumsulfat:

$$SrCl_2 + CaSO_4 = SrSO_4 + CaCl_2$$

6. **Alkalichromate** erzeugen in verdünnter Lösung keine Fällung (Unterschied von Baryum); dagegen wird aus ganz konzentrierten Strontiumsalzlösungen Strontiumchromat gefällt.

7. **Absoluter Alkohol.** Das Nitrat ist nicht zerfließlich; es löst sich nicht in absolutem Alkohol. Obwohl das Strontiumchlorid zerfließlich ist, so löst es sich kaum in absolutem Alkohol, dagegen löst sich das wasserhaltige Salz ($SrCl_2 + 6\,H_2O$) nach Fresenius[1]) in 116.4 Teilen kaltem und 262 Teilen kochendem 99%igem Alkohol.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, verhalten sich die Strontiumverbindungen ähnlich den Calciumverbindungen.

Die flüchtigen Strontiumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme **carmoisinrot.**

Spektrum: Eine Anzahl roter Linien und eine blaue Linie.

Baryum = Ba. At.-Gew. = 137·40.

Sp. Gew. ca. 4·0. P. F. = 850° C.

Vorkommen. Wie das Strontium, so findet sich das Baryum fast überall, wo Calcium vorkommt, aber nur in kleiner Menge. Die wichtigsten Baryummineralien sind:

[1]) Ann. 59, S. 127.

Witherit ($BaCO_3$), (rhombisch), isomorph dem Aragonit. Baryt oder Schwerspat ($BaSO_4$), rhombisch, isomorph dem Anhydrit. Ferner sei noch das wasserhaltige Baryum-Aluminiumsilikat, der Harmotom ($BaAl_2H_2Si_5O_{15} + 4\,H_2O$), genannt.

Der Harmotom kristallisiert monosymmetrisch und gehört zu den Zeolithen.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Ammoniak** und **Ammonkarbonat**: wie bei Calcium und Strontium.

2. **Ammonoxalat**: wie bei Calcium und Strontium, nur ist das entstehende Baryumoxalat in Wasser viel leichter löslich (1 Teil in 2590 Teilen kalten Wassers); vollständig löst es sich in Essigsäure, beim Kochen.

3. **Alkaliphosphate**: wie bei Calcium.

4. **Alkalichromate** erzeugen in neutralen Baryumsalzlösungen eine gelbe Fällung von Baryumchromat (Unterschied von Calcium und Strontium):

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = 2\,KCl + BaCrO_4$$

in Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich, in Mineralsäuren leicht löslich; daher kann die Fällung mit Alkalibichromaten nicht vollständig sein:

$$2\,BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,BaCrO_4 + 2\,KCl + 2\,HCl$$

denn die freie Salzsäure löst die Hälfte des Baryumchromates auf:

$$BaCrO_4 + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2CrO_4$$

Durch Zusatz von Natriumacetat wird die lösende Wirkung der Salzsäure aufgehoben und die Fällung alsdann quantitativ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COONa \end{matrix} + HCl = NaCl + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

5. **Verdünnte Schwefelsäure** erzeugt in den verdünntesten Lösungen eine Fällung von Baryumsulfat:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = 2\,HCl + BaSO_4$$

In Wasser ist der Niederschlag praktisch unlöslich (1 *gr* löst sich in 436700 [1]) Liter Wasser), in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen löslich unter Bildung von Hydrosulfat:

$$BaSO_4 + H_2SO_4 = Ba\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagup SO_4 \\ \diagdown SO_4 \end{matrix}$$

[1]) Fr. Kohlrausch & Fr. Rose, Z. f. phys. Ch. 12, S. 241.

welches beim Verdünnen mit Wasser in Baryumsulfat und Schwefelsäure zerfällt. In kochender Salzsäure ist Baryumsulfat ein wenig löslich. Kocht man Baryumsulfat mit einer Lösung von Natriumkarbonat, so tritt nur teilweise Umsetzung ein, weil die Reaktion reziprok verläuft:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2SO_4 + BaCO_3$$

Um die Umsetzung quantitativ herbeizuführen, müßte man das Baryumsulfat wiederholt mit einer konzentrierten Sodalösung kochen und filtrieren, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt. Je konzentrierter die Sodalösung, desto vollständiger würde die Umsetzung erfolgen. Den höchsten Grad der Konzentration des Natriumkarbonates erreicht man durch Mischen des trockenen Baryumsulfates mit viel wasserfreier Soda und nachheriges Schmelzen.

Um Baryumsulfat in Lösung zu bringen, verfährt man daher wie folgt: Man mischt dasselbe mit der vierfachen Menge kalzinierter Soda und schmilzt in einem Platintiegel. Die Schmelze behandelt man mit wenig Wasser, kocht, bis der Schmelzkuchen vollständig zergangen ist, filtriert, wäscht mit Sodalösung, bis im Filtrat keine Schwefelsäure nachgewiesen werden kann, und wäscht erst dann mit Wasser aus. Das so erhaltene $BaCO_3$ löst sich vollständig in Salzsäure auf.

Wird die Schmelze mit viel Wasser ausgezogen, so wirkt das entstandene Natriumsulfat auf das Baryumkarbonat ein, unter Bildung von etwas Baryumsulfat. Der in Wasser unlösliche Rückstand löst sich alsdann nicht klar in Salzsäure.

6. **Kieselfluorwasserstoffsäure** erzeugt einen weißen kristallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum:

$$H_2SiF_6 + BaCl_2 = 2\,HCl + BaSiF_6$$

Zur völligen Abscheidung des Niederschlages ist längeres Stehen erforderlich. Das Kieselfluorbaryum ist in Wasser und verdünnten Säuren schwer-, in Alkohol unlöslich.

7. **Absoluter Alkohol** löst weder das Chlorid noch das Nitrat; beide Salze sind nicht zerfließlich.

8. **Konzentrierte Salzsäure** und **Salpetersäure** fällen aus Baryumlösungen Chlorid oder Nitrat. (Massenwirkung.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben die Baryumverbindungen nicht, wie Calcium und Strontium, eine stark-

leuchtende Masse, weil das sich hiebei bildende Baryumkarbonat bei der herrschenden Temperatur nicht in unschmelzbares Oxyd und CO_2 zerfällt, sondern ohne merkliche Zersetzung nur etwas zusammensintert. Die flüchtigen Baryumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme **gelbgrün.** Das Sulfat ist nur in den heißesten Flammen etwas flüchtig, in den gewöhnlichen Gasflammen sieht man kaum eine Färbung. Um die Färbung zu erhalten, verwandelt man das Sulfat in Chlorid, indem man eine kleine Probe am Platindraht in dem oberen Reduktionsraum zu Sulfid reduziert, dieses mit Salzsäure versetzt (mittels eines Kapillarrohres) und dann in die Flamme bringt, wobei die charakteristische Flammenfärbung deutlich sichtbar wird.

Spektrum. Es treten im Orange, besonders aber im Grün eine Reihe von Linien auf.

Trennung des Calciums, Strontiums und Baryums.

Im Gange der Analyse werden diese drei Metalle stets als Karbonate abgeschieden, sei es durch Fällung mit Ammonkarbonat, sei es durch Aufschließung der Sulfate mit Soda.

Man behandelt die Karbonate in einem kleinen Porzellantiegel mit verdünnter Salpetersäure (in konzentrierter Salpetersäure löst sich Baryumnitrat nicht), bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, und dampft (unter beständigem Bewegen des Tiegels) sorgfältig zur Trockene, bis die Salpetersäure vollständig verjagt ist. Zu starkes Erhitzen muß peinlichst vermieden werden, weil sonst die Nitrate in Oxyde übergehen. Einen kleinen Teil der erhaltenen Nitrate löst man in möglichst wenig Wasser und versetzt mit etwas Gipswasser:

Kleine Probe der Nitratmischung in wenig Wasser lösen!

Entsteht keine Fällung, so ist nur Calcium zugegen.

Entsteht nach einigem Stehen eine Fällung, so ist Baryum abwesend, Strontium zugegen und Calcium kann zugegen sein.

Entsteht sofort eine Fällung, so ist Baryum anwesend und Calcium und Strontium können anwesend sein. In den beiden letzten Fällen müssen die Nitrate auf einen Gehalt an Calcium resp. auf Calcium und Strontium untersucht werden. Zu diesem Behufe behandelt man den bleibenden Rest der trockenen Nitrate mit sehr wenig absolutem Alkohol, rührt mit einem Glasstab um, gießt die alkoholische Lösung, welche Calciumnitrat enthält, durch ein mit Alkohol benetztes Filter und fängt das Filtrat in einem kleinen Porzellantiegel auf, verdampft hierauf den Alkohol, wischt den Inhalt des Tiegels mit einem kleinen Stück calciumfreien Filtrierpapiers aus, wickelt das

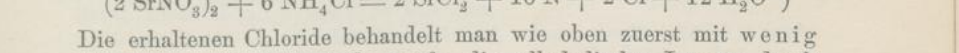
Rest der Nitratmischung auf. abs. Alkohol behandeln! Ca-nitrat geht!

Strontium Reaktion Fr. 1.7.69. W. M.A. 11 11

Papier um einen feinen Platindraht, verascht dasselbe, befeuchtet den Glührückstand mit Salzsäure (mittels eines Kapillarröhrchens), hält in die nicht leuchtende Flamme und beobachtet die Färbung. Ziegelrote Farbe zeigt Calcium an!

War nach dem Verdampfen des Alkohols eine bedeutende Menge des Nitrates zurückgeblieben, so prüft man selbstverständlich auf Calcium, ohne Anwendung des Papieres; außerdem löst man eine kleine Probe davon in Wasser auf und prüft mit Ammonoxalat auf Calcium. Eine weiße Fällung, unlöslich in Essigsäure, zeigt Calcium an.

Um das Strontium nachzuweisen, wäscht man die zurückgebliebenen Nitrate mehrmals durch Dekantation mit absolutem Alkohol, um alles Calcium zu entfernen, trocknet, vermischt mit überschüssigem, trockenem Chlorammonium und erhitzt, bis keine Ammondämpfe mehr entweichen. Durch diese Operation sind die Nitrate des Strontiums und Baryums in Chloride [1]) verwandelt worden:



$$(2\,SrNO_3)_2 + 6\,NH_4Cl = 2\,SrCl_2 + 10\,N + 2\,Cl + 12\,H_2O$$ [2])

Die erhaltenen Chloride behandelt man wie oben zuerst mit wenig 99%igem Alkohol und prüft die alkoholische Lösung durch Flammenfärbung auf Strontium. Carmoisinrote Flamme zeigt Strontium an.

Das in Alkohol unlösliche Baryumchlorid wäscht man mit Alkohol, um zurückgebliebenes Strontiumchlorid zu entfernen, und prüft den Rückstand ebenfalls in der Flamme: Eine gelbgrüne Flamme zeigt Baryum an. Wenn genügend Substanz zu Gebote steht, löst man davon in Wasser und prüft mit Kaliumchromat auf Baryum: Eine gelbe Fällung zeigt Baryum an.

Spuren von Alkalien und alkalischen Erden weist man am sichersten im Spektroskop nach. Wir wollen daher an dieser Stelle eine kurze Schilderung der Spektralanalyse folgen lassen.

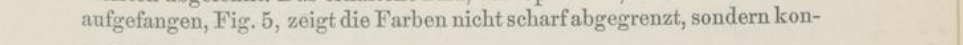
Spektralanalyse (Bunsen & Kirchhoff, 1865).

Läßt man einen Strahl weißen Lichtes durch ein Glasprisma gehen, so wird derselbe nicht nur von seiner Richtung abgelenkt, sondern er wird in Farben zerlegt, er erleidet eine Dispersion; und zwar werden die roten Strahlen am wenigsten, die violetten am meisten abgelenkt. Das erhaltene Bild, das Spektrum, auf einem Schirme aufgefangen, Fig. 5, zeigt die Farben nicht scharf abgegrenzt, sondern kon-

---

[1]) Recht bequem kann man die Nitrate in Chloride verwandeln, durch mehrmaliges Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure.

[2]) Neben dieser Reaktion findet auch die folgende statt:



$$Sr(NO_3)_2 + 2\,NH_4Cl = SrCl_2 + 4\,H_2O + 2\,NO + N_2$$

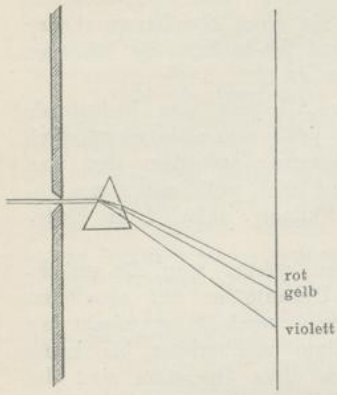


Fig. 5.

tinuierlich ineinander übergehend. Man nennt ein solches Spektrum ein kontinuierliches oder ununterbrochenes Spektrum. **Jeder glühende feste oder flüssige Körper strahlt weißes Licht aus; das Spektrum ist in allen diesen Fällen ein kontinuierliches.** Anders verhalten sich glühende Dämpfe und Gase. Diese strahlen nicht weißes Licht, sondern nur ganz bestimmte Lichtarten aus, welche für jeden Dampf und jedes Gas charakteristisch sind. Das Licht glühender Dämpfe oder Gase, durch das Prisma zerlegt, liefert auf dem Schirm ein diskontinuierliches, ein unterbrochenes Spektrum. Läßt man das zu untersuchende Licht durch einen feinen Spalt auf das Prisma fallen, so wird das Bild auf dem Schirm dargestellt durch einzelne farbige Linien (Spaltenbilder), welche immer am gleichen Orte auftreten, vorausgesetzt, daß immer dasselbe Prisma zur Zerlegung des Lichtes verwendet wird. Um den Ort, an welchem die Linien im Spektrum auftreten, zu fixieren, verwendet man das von Bunsen

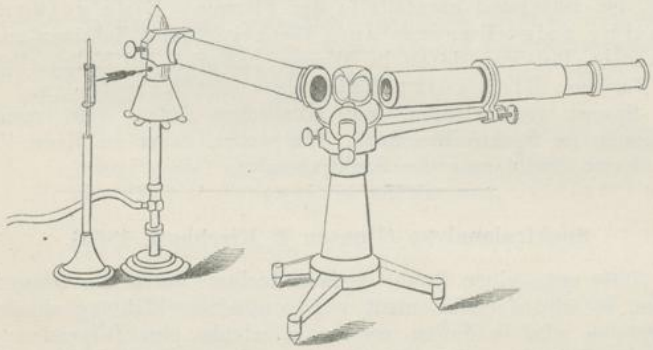


Fig. 6.

und Kirchhoff angegebene Spektroskop (Fig. 6). Figur 7 stellt ein solches im Durchschnitt dar.

Der zu prüfende Körper wird bei A in Form einer an einem Platindraht befindlichen Perle in der nicht leuchtenden Gasflamme verflüchtigt. Das ausgestrahlte Licht gelangt durch die Spalte des

Spaltrohres (Colimator) Sp auf das Prisma, wird dort gebrochen und gelangt durch das Fernrohr C in das Auge des Beobachters. Auf der Glasplatte pp des Skalenrohres Sk ist eine Skala angebracht, welche durch eine kleine Flamme bei B beleuchtet wird.

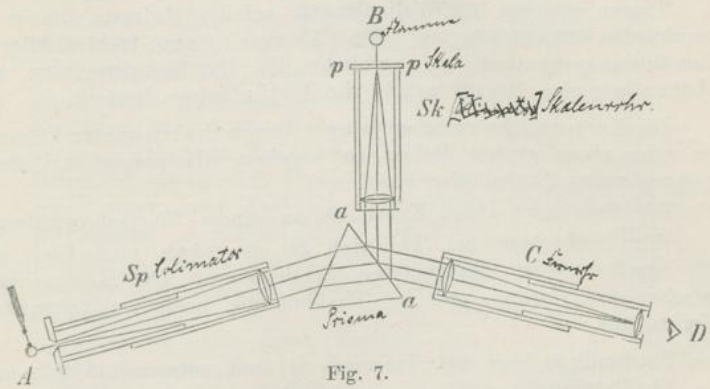


Fig. 7.

Das Skalenrohr ist so gegen die Fläche aa des Prismas geneigt, daß die von der Skala kommenden Strahlen an der Prismenfläche total reflektiert und mit den zu untersuchenden Strahlen in das Auge des Beobachters gelangen, so daß dieser die einzelnen Linien an bestimmter Stelle der Skala sieht. Da aber die Lage der Linien vom Zerstreuungsvermögen der Prismamasse und von dem brechenden Winkel des Prismas abhängig ist, so ist es klar, daß in verschiedenen Apparaten die Lage der Linien eine verschiedene sein kann. Da nun jeder Farbe Licht von einer bestimmten Wellenlänge entspricht, so gibt man nicht die Lage der auftretenden Linien, sondern die Wellenlänge der auftretenden Lichtarten an.

Die Wellenlängen drückt man in Millionstel Millimetern $\mu\mu$ aus.

Nach den genauesten Messungen entspricht die

rote Kaliumlinie	K_α	: 769,9 $\mu\mu$
violette „	K_β	: 404,4 „
rote Lithiumlinie	Li_α	: 670,8 „
gelbe Natriumlinie	Na	: 589,3 „
grüne Thalliumlinie	Tl	: 535,0 „
blaue Strontiumlinie	Sr_δ	: 460,7 „
„ Indiumlinie	In_α	: 451,0 „
violette „	In_β	: 410,1 „

Angenommen wir hätten obige Linien an folgenden Stellen der Skala beobachtet: K_α bei Teilstrich 17; K_β bei 159; Li_α bei 32; Na bei 50; Tl bei 68; Sr_δ bei 101; In_α bei 111 und In_β bei 149.

Tragen wir nun die Wellenlängen auf die Ordinate, die entsprechenden Skalenteile auf die Abszisse eines rechtwinkligen Koordinatensystems auf und verbinden die Durchschnittspunkte, so erhalten wir eine Kurve, welche die Wellenlängen darstellt.

Die Kurvenstücke zwischen je zwei Durchschnittspunkten können wir, ohne einen großen Fehler zu begehen, als proportional den entsprechenden Skalenteilen ansehen.

Die Benützung dieser Kurve sei an einem Beispiel erläutert:

Wir beobachten bei Teilstrich 60 der Skala eine Linie x. Wie groß ist die dazugehörige Wellenlänge? Die Linie liegt zwischen der Natrium- und der Thalliumlinie, beide von bekannter Wellenlänge.

Die Natriumlinie liegt	bei	Teilstrich	50	und	entspricht	589,3	μμ
„ Thalliumlinie	„	„	68	„	„	535.0	„
Folglich entsprechen			18	Skalenteile		: 54,3	μμ
		und	1	Skalenteil		: 3,017	μμ

Die Linie x liegt bei Teilstrich $60 = 50 + 10$ Skalenteile und diese entsprechen:

	Teilstrich	50	: 589,30	μμ
— 10	Teilstriche		: 30,17	„
	Teilstrich	60	: 559,13	μμ

Mit zunehmenden Skalenteilen nimmt die Wellenlänge ab, daher mußten wir 30,17 von 589,3 abziehen.

Nicht alle Körper lassen sich in der nicht leuchtenden Gasflamme vergasen. Diese nicht vergasbaren Körper geben daher kein Flammenspektrum, wohl aber nach ihrer Verflüchtigung im elektrischen Funken ein Funkenspektrum.

Da viele Körper nur mittels ihres Funkenspektrums auf Reinheit geprüft werden können, so wollen wir in aller Kürze die Methoden zur Erzeugung des Funkenspektrums angeben.

Bunsen versieht zwei gegenüberliegende Platindrähte mit kleinen, konisch zugeschliffenen Holzkohlenspitzen, welche mit der Lösung des zu untersuchenden Metallsalzes getränkt sind. Verbindet man die Platindrähte mit einer Induktionsrolle, so springen zwischen den Kohlenspitzen Funken über, wodurch das Metall verflüchtigt wird. Beobachtet man nun den Funken im Spektroskop, so sieht

man eine sehr große Anzahl von Linien, welche nur zum Teil von dem Metall herrühren. Ein Teil der Linien stammt von der Masse der Kohlenspitzen und von der Luft. Um daher das Metallspektrum zu erhalten, führt man zunächst den Versuch ohne Substanz aus und zeichnet oder photographiert das entstehende Spektrum. Dann führt man den Versuch mit der Salzlösung aus; die neu hinzugekommenen Linien ergeben das Spektrum des Metalles. Bequemer lassen sich Funkenspektra mit Hilfe sogenannter Fulguratoren erhalten. **Delachanel** und **Mermet** wenden einen Fulgurator, wie in Fig. 8 angegeben, an. Dadurch, daß sich die Salzlösung im Reagensglasbefindet, kann die Spalte des Spektroskops nicht durch Spritzen verunreinigt werden. Sehr bequem zur Herstellung von Funkenspektren ist die kleine, von **H. Dennis** angegebene Vorrichtung (Fig. 9).

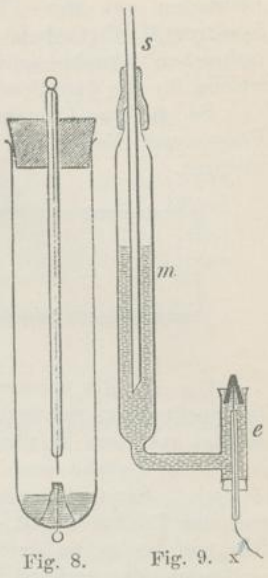


Fig. 8. Fig. 9.

Der in einem Glasrohr eingeschmolzene Platindraht x trägt eine Spitze von Ceylongraphit, die gerade noch aus dem Schenkel e herausragt. Die obere Polspitze ist in der Zeichnung nicht angegeben.

Zur Füllung des Rohres m mit der zu untersuchenden Salze lösung entfernt man s, neigt den Apparat nach links, gießt dir Lösung durch das obere Ende von m ein und schiebt s wiedehinein bis beinahe auf den Boden. Nun bringt man den Apparat in die aufrechte Stellung, wobei die Flüssigkeit in e bis zum gleichen Niveau mit dem unteren Ende von s steigt. Durch Emporziehen von s steigt die Flüssigkeit bis zum oberen Rande von e. Beim Überschlagen der Funken auf die Spitze verdampft eine genügende Menge der Flüssigkeit, um das gewünschte Spektrum zu geben. Auch soll keine Verunreinigung der Spalte durch Verspritzen stattfinden.[1])

Zur Untersuchung von Gasspektren verwendet man kleine Geißlersche Röhren, die das betreffende Gas enthalten.

Außer den Flammen- und Funkenspektren sind noch die Absorptionsspektren zu erwähnen. Läßt man weißes Licht durch Lösungen gefärbter Stoffe gehen, so werden gewisse

[1]) Sehr gute Dienste leistet Werner von Boltens Chromoscop. Z. f. Elektrochemie 9, (1903), S 913.

Lichtarten von der Flüssigkeit absorbiert und fehlen dann im Spektrum. Wir sehen im Spektroskop ein helles Spektrum, unterbrochen durch schwarze Bänder (Absorptionsstreifen), welche für die betreffende Substanz charakteristisch sind.

So liefern Lösungen der Permangansäure, des Neodyms, Praseodyms, Erbins und viele andere, charakteristische Absorptionsspektren.

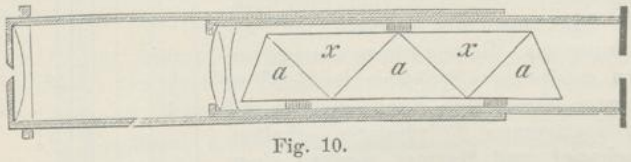


Fig. 10.

Um alle die oben erwähnten Spektren scharf herzustellen, muß das Spektroskop richtig eingestellt sein, d. h. die Strahlen müssen parallel aus dem Spaltrohr aus- und in das Fernrohr eintreten. Zu diesem Zwecke wird das Fernrohr abgeschraubt und auf einen möglichst fernen Gegenstand scharf eingestellt. Hierauf entfernt man das Prisma, bringt das Spaltrohr genau dem Fernrohr gegenüber und beobachtet durch letzteres die Spalte. Das Spaltrohr muß verlängert oder verkürzt werden, bis das Bild der Spalte im Fernrohr scharf zu sehen ist. Nun bringt man das Prisma in den Apparat, schraubt es fest und stellt die Skala durch Verlängern oder Verkürzen des Skalenrohrs scharf ein, bis die Skala im Fernrohr scharf zu sehen ist. So eingestellt, ist der Apparat fertig zum Gebrauch.

Recht bequem sind auch die kleinen Taschenspektroskope mit gradsichtigen Prismensystemen, wie Fig. 10 ein solches darstellt.

III. Gruppe oder Schwefelammoniumgruppe.

Aluminium, Titan, Chrom, Eisen, Uran, Zink, Mangan, Nickel, Kobalt. (Beryllium, Zirkon, Thorium, Yttrium, Erbium, Cerium, Neodym, Praseodym, Niobium, Tantalium.)

Aluminium = Al. At.-Gew. = 27·08.

Anant-
Al_2O_3.

Sp. Gew. = 2·56—2·67. F. P. = 657,3° C.

Vorkommen. Das Aluminium kommt sehr verbreitet in der Natur vor, meistens in Form von Silikaten, von welchen die Feldspate und Glimmer und ihre Zersetzungsprodukte in erster Linie zu nennen sind:

$$\begin{array}{l} \diagup Si_3O_8 \equiv K_3 \\ Al-Si_3O_8 \equiv Al \\ \diagdown Si_3O_8 \equiv Al \end{array} \qquad \begin{array}{l} \diagup SiO_4 \equiv KH_2 \\ Al-SiO_4 \equiv Al \\ \diagdown SiO_4 \equiv Al \end{array} \qquad \begin{array}{l} -OH \\ Al-SiO_4 \equiv H_3 \\ -SiO_4 \equiv Al \end{array}$$

Orthoklas (Feldspat.) — Muskovit (Glimmer.) — Kaolin (Zersetzungsprodukt.)

Den unreinen Kaolin nennt man Ton.

Ferner sind anzuführen: der Kryolith (AlF_6Na_3); der Spinell (Al_2O_4Mg) (Magnesiumaluminat), welcher regulär kristallisiert und isomorph ist dem Magnetit (Fe_2O_4Fe) und dem Chromit (Cr_2O_4Fe); Alunit $Al_3K(SO_4)_2(OH)_6$, monosymmetrisch; die Hydroxyde des Aluminiums: Hydrargillit $Al \begin{array}{l} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH \end{array}$ monosymmetrisch,

Bauxit $\begin{array}{l} \diagup OH \\ Al-OH \\ > O \\ Al-OH \\ \diagdown OH \end{array}$ und Diaspor $Al \begin{array}{l} O \\ // \\ -OH \end{array}$, rhombisch;

Korund Al_2O_3 hexagonal rhomboedrisch (Rubin, Saphir, Smirgel): Härte 9; isomorph dem Fe_2O_3 und Cr_2O_3.

Das Aluminium ist dreiwertig, von silberweißer Farbe, wird an feuchter Luft nur wenig angegriffen, löst sich leicht in Salzsäure, schwer in Schwefelsäure und sehr schwer in Salpetersäure, dagegen leicht in Kali- und Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Aluminat:

$$2\,Al + 6\,KOH = 2\,Al(OK)_3 + 3\,H_2$$

Das Aluminium bildet nur ein Oxyd, das Al_2O_3 und demnach nur eine Salzreihe.

Die Aluminiumsalze sind alle farblos und die wasserlöslichen zeigen in wässeriger Lösung saure Reaktion, weil sie stark hydrolytisch gespalten werden. So ist es erklärlich, daß man durch Eindampfen der wässerigen Lösung des Aluminiumchlorids nicht Aluminiumchlorid, sondern das im Wasser unlösliche Hydroxyd erhält:

$$AlCl_3 + 3\,HOH = Al(OH)_3 + 3\,HCl$$

Charakteristisch für das Aluminium ist seine Fähigkeit, Alaune zu bilden. Die Alaune sind Doppelsalze des Sulfats mit den Sulfaten des Kaliums, Cäsiums, Rubidiums und Ammoniums, von der Formel:

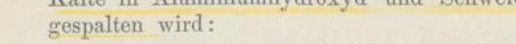
$$\begin{array}{l} Al = SO_4 \\ \quad\diagdown \\ R - SO_4 \end{array} + 12\,H_2O$$

$K_2Al_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$.

Die Alaune kristallisieren regulär, meistens in Oktaedern, oft kombiniert mit ∞ O ∞ und ∞ O.

Der Kaliumalaun ist viel schwerer löslich in kaltem als in heißem Wasser, so lösen 100 Teile Wasser bei 15° C 10·7 Teile und bei 100° C 357 Teile Alaun.

Das Sulfid des Aluminiums läßt sich nur auf trockenem Wege darstellen. Es ist eine hellgelbe Substanz, die durch Wasser in der Kälte in Aluminiumhydroxyd und Schwefelwasserstoff hydrolytisch gespalten wird:

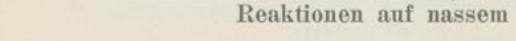


$$Al_2S_3 + 6\,HOH = 3\,H_2S + 2\,Al(OH)_3$$

Starken Säuren gegenüber spielt das Aluminiumhydroxyd die Rolle einer Base, starken Basen gegenüber die einer Säure.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Ammoniak** (NH_4OH) erzeugt eine gallertartige Fällung von Aluminiumhydroxyd, welches etwas löslich ist in Wasser, nicht aber in Ammonsalzen:



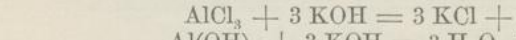
$$AlCl_3 + 3\,NH_4OH = Al(OH)_3 + 3\,NH_4Cl$$

Die Eigenschaft, sich in Wasser etwas zu lösen, teilt das Aluminiumhydroxyd mit allen kolloidalen Substanzen, welche sowohl in einer unlöslichen Form, als Hydrogel, wie in einer löslichen, als Hydrosol existieren.[1])

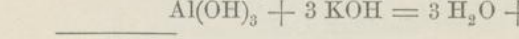
Das Hydrosol geht meistens durch Kochen der Lösung in das Hydrogel über, auch durch Zusatz von Salzen.[2]) Das Hydrosol des Aluminiumhydrats läßt sich jedoch nicht durch Kochen in das Hydrogel verwandeln, sondern nur durch Zusatz von Salzen, am besten von Ammonsalzen. Will man daher Aluminium als Hydrat aus einer Lösung mit Ammoniak ausfällen, so verwende man stets einen großen Überschuß von Ammonchlorid.

Das frischgefällte Aluminiumhydroxyd ist in verdünnten Säuren leicht löslich; nach einigem Stehen in einer Salzlösung, besonders nach längerem Kochen, wird es viel schwerer löslich, so daß man es längere Zeit mit der Säure digerieren muß, um es vollständig in Lösung zu bringen.

2. **Kalium oder Natriumhydroxyd** erzeugen dieselbe Fällung wie Ammoniak, die aber im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslich ist, unter Bildung von Alkalialuminat:



$$AlCl_3 + 3\,KOH = 3\,KCl + Al(OH)_3 \text{ und}$$



$$Al(OH)_3 + 3\,KOH = 3\,H_2O + Al(OK)_3$$

[1]) Für Näheres über kolloidale Lösungen vergl. Dammer, Handbuch der anorg. Ch. Bd. IV, S. 48 ff.

[2]) Auf letzterem beruht u. a. das in der Technik angewandte Verfahren des „Aussalzens“ von kolloidalen Farbstoffen aus deren Lösungen.

Das Aluminiumhydroxyd verhält sich also hier wie eine Säure.

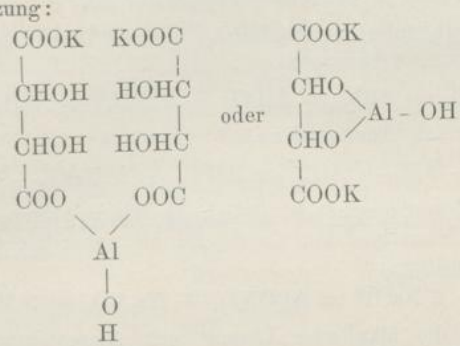
Versetzt man die Lösung eines Aluminates mit verdünnter Säure, so entsteht zuerst eine Fällung von Aluminiumhydroxyd, die sich auf weiteren Säurezusatz löst:

$$Al(ONa)_3 + 3\,HCl = 3\,NaCl + Al(OH)_3$$
$$Al(OH)_3 + 3\,HCl = 3\,H_2O + AlCl_3$$

Auch durch Chlorammonium werden die Aluminate zersetzt, weil das Ammoniumaluminat durch Wasser vollständig hydrolytisch gespalten wird:

$$Al(ONa)_3 + 3\,NH_4Cl = 3\,NaCl + Al(ONH_4)_3 \text{ und}$$
$$Al(ONH_4)_3 + 3\,HOH = 3\,NH_4OH + Al(OH)_3$$

Das Aluminiumhydroxyd löst sich in neutralen weinsauren Alkalien auf, folglich werden obige Reagentien bei Anwesenheit von Weinsäure keine Fällung erzeugen. Das Aluminium ist alsdann nicht als Aluminiumion in der Lösung zugegen, sondern als ein komplexes negatives Ion, vielleicht von der Zusammensetzung:



Wie die Weinsäure verhalten sich viele andere organische Oxysäuren und Oxyverbindungen; so die Äpfelsäure, Zitronensäure, Zuckerarten, Stärke etc.

3. **Schwefelammonium** erzeugt eine Fällung von Hydroxyd, weil das zuerst entstehende Sulfid durch Wasser quantitativ hydrolytisch gespalten wird:

$$2\,AlCl_3 + 3\,(NH_4)_2S = 6\,NH_4Cl + Al_2S_3$$
$$Al_2S_3 + 6\,HOH = 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2S$$

4. **Alkalikarbonate** fällen Aluminiumhydroxyd (Hydrolyse):

$$2\,AlCl_3 + 3\,Na_2CO_3 = 6\,NaCl + Al_2(CO_3)_3$$
$$Al_2(CO_3)_3 + 6\,HOH = 3\,\underbrace{H_2CO_3}_{3\,(H_2O\,+\,CO_2)} + 2\,Al(OH)_3$$

5. **Baryumkarbonat.** In Wasser suspendiertes Karbonat fällt ebenfalls Hydroxyd:

$$2\,AlCl_3 + 3\,BaCO_3 + 6\,HOH = 3\,BaCl_2 + \underbrace{3\,H_2CO_3}_{3\,(H_2O + CO_2)} + 2\,Al(OH)_3$$

6. **Alkaliacetate** erzeugen in neutraler Lösung keine Fällung, dagegen fällt beim Kochen der Lösung ein sehr voluminöser Niederschlag von basischem Aluminiumacetat aus:

$$AlCl_3 + 3\,NaC_3H_2O_2 = 3\,NaCl + \underset{\text{löslich}}{Al(C_2H_3O_2)_3} \quad \text{(in der Kälte)}$$

$$Al(C_2H_3O_2)_3 + 2\,HOH \rightleftarrows Al\begin{matrix} /OH \\ -OH \\ \backslash C_2H_3O_2 \end{matrix} + 2\,C_2H_4O_2 \quad \text{(in der Hitze)}$$

Läßt man die Lösung erkalten, so löst sich das basische Acetat wieder auf. Es ist dies eine reversible Reaktion, die um so vollständiger im Sinne von links nach rechts verläuft, je mehr Wasser zugegen und je höher die Temperatur ist.

7. **Alkaliphosphate** (Na_2HPO_4) geben eine gallertartige Fällung von Aluminiumphosphat:

$$2\,Na_2HPO_4 + AlCl_3 = AlPO_4 + 3\,NaCl + NaH_2PO_4$$

oder auf Zusatz von Ammoniak:

$$Na_2HPO_4 + NH_3 + AlCl_3 = AlPO_4 + 2\,NaCl + NH_4Cl$$

Das Aluminiumphosphat ist löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure (Unterschied von Ca, Sr, Ba, Mg), aber leicht löslich in Kali- und Natronlauge:

$$AlPO_4 + 6\,NaOH = Al(ONa)_3 + Na_3PO_4 + 3\,H_2O$$

Kocht man die alkalische Lösung mit Ammoniumchlorid, so fällt ein Gemisch von Aluminiumphosphat und Aluminiumhydroxyd; dagegen erzeugt Chlorbaryum eine Fällung von Baryumphosphat, während das Aluminium als Aluminat in Lösung bleibt.

8. **Natriumthiosulfat** ($Na_2S_2O_3$) fällt beim Kochen das Aluminium vollständig als Aluminiumhydroxyd:

$$2\,AlCl_3 + 3\,Na_2S_2O_3 + 3\,HOH = 6\,NaCl + 3\,S + 3\,SO_2 + 2\,Al(OH)_3.$$

9. **Morin** in alkoholischer Lösung zeigt auf Zusatz von nur Spuren eines neutralen Aluminiumsalzes grüne Fluoreszenz (sehr empfindlich.[1]) Berylliumsalze und die der seltenen Erden geben diese Reaktion nicht.

---

[1]) Fr. Goppelsröder, „Kapillaranalyse", S. 106.

Nachweisung des Aluminiums bei Gegenwart von organischen Substanzen, welche die Fällung durch die oben genannten Reagentien verhindern.

Bei Anwesenheit von Weinsäure oder anderen nicht flüchtigen organischen Oxyverbindungen geben die vorerwähnten Reagentien keine Fällungen. Um daher in solchen Fällen das Aluminium nachweisen zu können, muß die organische Substanz zerstört werden, was am besten wie folgt geschieht: Man versetzt die Lösung mit Soda und etwas Salpeter, verdampft in einer Platinschale zur Trockene und glüht, wodurch das Aluminium in Aluminat übergeht und die organische Substanz unter Abscheidung von Kohle zerstört wird. Behandelt man hierauf den Glührückstand mit Salpetersäure [1]) und filtriert, so erhält man das Aluminium als Nitrat in Lösung, mit welchem nun obige Reaktionen vorgenommen werden können.

Durch starkes Glühen verliert das Aluminiumhydrat Wasser und geht über in das Anhydrid: Al_2O_3, welches in Salzsäure und Salpetersäure kaum löslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure, die mit wenig Wasser versetzt ist, löst es sich nach langer Digestion in der Wärme auf. Leicht bringt man das geglühte Aluminiumoxyd sowie den natürlichen Korund in Lösung durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat. Die Schmelze wird folgendermaßen vorgenommen. Man erhitzt zuerst das käufliche Kaliumhydrosulfat, und zwar ca. die zwölffache Menge des aufzuschließenden Oxyds, in einem geräumigen Platintiegel, über sehr kleiner Flamme. Das Salz schmilzt sehr leicht, bei ca. 300° C und geht unter Wasserabgabe (Schäumen) in Kaliumpyrosulfat über:

$$\underset{\text{Kaliumhydrosulfat}}{\begin{matrix} SO_2 - OK \\ SO_2 - OH \\ SO_2 - OH \\ SO_2 - OK \end{matrix}} = H_2O + \underset{\text{Kaliumpyrosulfat}}{\begin{matrix} SO_2 - OK \\ \rangle O \\ SO_2 - OK \end{matrix}}$$

$K_2H_2S_2O_8$ $\qquad$ $K_2S_2O_7$

Sobald das Schäumen aufhört, ist die Umwandlung in Pyrosulfat vollendet. Nun erst fügt man das trockene Oxyd hinzu und setzt das Erhitzen fort, bis die Schmelze anfängt zu erstarren (ein Zeichen von der Bildung bedeutender Mengen von K_2SO_4, das viel schwerer schmelzbar ist als das Pyrosulfat), dann steigert man die Temperatur wieder und setzt das Erhitzen so lange fort, bis das Oxyd sich in der Schmelze klar gelöst hat. Durch Erhitzen des

[1]) War genügend Nitrat zugegen, so verbrennt die Kohle vollständig zu CO_2, dann enthält die Schmelze oft noch unzersetztes Nitrat oder Nitrit. Will man den Glührückstand mit Salzsäure aufnehmen, so darf dies in einer Platinschale nicht geschehen, da Königswasser sich bilden und das Platin lösen würde; deshalb nehme man die Behandlung mit Salpetersäure vor oder mit Salzsäure in einem Porzellangefäße.

Pyrosulfates entweicht SO_3, das im naszierenden Zustande bei der hohen Temperatur außerordentlich reaktionsfähig ist:

$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$$

Die entstandene Schmelze enthält nach vollendeter Reaktion das Aluminium als Aluminiumsulfat neben Kaliumsulfat:

$$3\ K_2S_2O_7 + A_2O_3 = Al_2(SO_4)_3 + 3\ K_2SO_4$$

und kann leicht durch Behandeln mit Wasser in Lösung gebracht werden.

Das durch Glühen des Hydrats erhaltene Oxyd läßt sich auch durch Schmelzen mit ätzenden Alkalien aufschließen:

$$Al_2O_3 + 6\ KOH = 2\ Al(OK)_3 + 3\ H_2O$$

Man nimmt diese Operation in einem Silbertiegel, nicht in einem Platintiegel vor, weil letzterer stark angegriffen wird.

Das in der Natur vorkommende Al_2O_3 (Korund, Rubin, Saphir, Smirgel) kann nur durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumpyrosulfat vollständig aufgeschlossen werden.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Aluminiumverbindungen, mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben weißes, unschmelzbares, stark leuchtendes Oxyd, das, mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und wieder geglüht, eine blaue, unschmelzbare Masse (Thénards Blau) liefert. Diese Reaktion führt man am besten aus, indem man ein kleines Stück Filtrierpapier in einer Platinspirale befestigt, mit der zu prüfenden Verbindung beschickt, mit verdünnter Salpetersäure befeuchtet und erwärmt, damit die Verbindung sich womöglich löst, in das Papier sickert und sich dadurch auf eine größere Oberfläche verteilt. Man versetzt mit wenig verdünnter Kobaltnitratlösung und glüht stark; Spuren von Aluminium können an der sich bildenden blauen Masse leicht erkannt werden. Anwesenheit fremder, gefärbter Metalloxyde verhindert die Reaktion.

$Al_2O_3 \cdot 3\,CoO$ Kobaltaluminat.

Die Aluminiumsalze sind nicht flüchtig, sie färben die Flamme nicht. Beim Glühen an der Luft werden alle Aluminiumsalze, ausgenommen das Phosphat und die Silikate, unter Hinterlassung von Oxyd zersetzt.

$$2\ AlCl_3 + O_3 = Al_2O_3 + 3\ Cl_2$$
$$2\ Al(NO_3)_3 = Al_3O_3 + 3\ N_2O_5$$
$$Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3\ SO_3$$

Chrom = Cr. At.-Gew. = 52·15.

Sp. Gew. = 6·81.

Vorkommen. Das Chrom kommt in der Natur als Chromit (Cr_2O_3, FeO) isomorph dem Spinell vor (siehe Aluminium); dann als der monosymmetrisch kristallisierende Krokoit ($PbCrO_4$) und als Laxmannit, eine Doppelverbindung von Blei-Kupferphosphat und basischem Bleichromat $(PO_4)_2(Pb, Cu)_3$, $(CrO_4)_2Pb_3O$). Außerdem findet es sich in kleinen Mengen in vielen Silikaten, so in Muskoviten, Biotiten, Augiten etc. und folglich auch in den Verwitterungsprodukten der diese Mineralien führenden Gesteine, wie in manchen Kaolinarten und im Bauxit etc.

Das metallische Chrom stellt eine weiße kristallinische Masse dar.

Mit Sauerstoff bildet es folgende Oxyde:

Chromoxyd (Chromoxydul) $\overset{\text{II}}{Cr} = O$

Chromioxyd (Chromoxyd) $\overset{\text{III}}{Cr} = O$, $\overset{\text{III}}{Cr} > O$, $\overset{\text{III}}{Cr} = O$

Chromtrioxyd $\overset{\text{VI}}{Cr} \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ =O \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix}$

Chromperoxyde[1] (Cr_2O_8, Cr_2O_9, Cr_2O_{11} und Cr_2O_{13}).

Das Chrom tritt also als zwei-, drei- und sechswertiges Element auf.

Die Oxyde CrO und Cr_2O_3 sind Basenanhydride; sie geben durch Lösen in Säuren die entsprechenden Salze: die Chromo- und die Chromiverbindungen. Das Chromtrioxyd ist das Anhydrid der hypothetischen Chromsäure (H_2CrO_4), welche mit Basen die Chromate liefert. Das Chromperoxyd wurde noch nicht rein erhalten; es wird als das Anhydrid der Perchromsäure aufgefaßt.

A. Die Chromoverbindungen.

Das Chromooxyd ist nur in Form seines Hydrats $Cr \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix}$ bekannt, das beim Trocknen unter Abspaltung von Wasserstoff und Wasser Chromioxyd hinterläßt:

$$2\ Cr \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix} = H_2 + H_2O + Cr_2O_3$$

[1]) Vergl. Seite 88.

Wie das Chromohydrat, sind alle Chromoverbindungen äußerst unbeständig, indem sie an der Luft rasch in Chromiverbindungen übergehen. Nur die Halogenverbindungen, das Phosphat, Karbonat und Acetat sind in trockenem Zustande bekannt, das Sulfat nur in Lösung. Das Acetat $Cr(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ ist ein rotbrauner, kristallinischer, in Wasser unlöslicher Körper, der sich in Salzsäure leicht löst. Diese Lösung, sowie die aller Chromoverbindungen, absorbiert begierig Sauerstoff und findet daher in der Gasanalyse zur Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemischen Verwendung. Lösungen von Chromoverbindungen erhält man leicht durch Reduktion der Chromiverbindungen mit naszierendem Wasserstoff (Zink und Säure) bei Luftabschluß.

Wegen der geringen Beständigkeit dieser Verbindungen wird sie der Analytiker fast nie antreffen; wir können daher die Reaktionen der zweiwertigen Chromverbindungen übergehen.

B. Die Chromiverbindungen.

Die Chromiverbindungen enthalten alle das Chrom als dreiwertiges Element; sie sind entweder grün oder violett[1]) gefärbt und meistens löslich in Wasser. Unlöslich sind das Oxyd, Hydroxyd und Phosphat, das wasserfreie Chlorid und das im Kohlensäurestrom stark erhitzte Sulfat. Das auf trockenem Wege gewonnene violette Chlorid $CrCl_3$ löst sich nicht in Säuren; es löst sich aber leicht in Wasser bei Gegenwart einer Spur von Chromchlorür, auch bei Gegenwart von Zinnchlorür (Stanniol und wenig Salzsäure). Durch Auflösen des graugrünen Chromihydroxyds in Säuren erhält man stets grüne Lösungen, welche nach längerem Stehen grünviolett oder violett, und beim Kochen wieder grün werden. Das Chromisulfat bildet mit den Sulfaten des Kaliums, Ammoniums, Cäsiums und Rubidiums die regulär kristallisierenden Chromalaune, welche in wässeriger Lösung sauer reagieren, wie die übrigen löslichen Chromisalze (Hydrolyse).

Das Chromisulfid Cr_2S_3 kann nur auf trockenem Wege erhalten werden. Beim Behandeln desselben mit Wasser wird es quantitativ unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Hydroxyd verwandelt.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Ammoniak** (NH_4OH) und **Ammonsulfid** erzeugen einen graugrünen, gallertartigen Niederschlag von Chromihydroxyd:

---

[1]) A. Werner und Al. Gubser B. B. 34, S. 1579 (1901).

Dreifaches Chromhydroxyd, durch Glühen eines Gemenges von 17 Kaliumdichromat u. 37 Krystallsoda erhalten.
$Cr_2O(OH)_4$

$$CrCl_3 + 3\,NH_4OH = 3\,NH_4Cl + Cr(OH)_3 \text{ und}$$
$$2\,CrCl_3 + 3\,(NH_4)_2S + 6\,HOH = 6\,NH_4Cl + 3\,H_2S + 2\,Cr(OH)_3$$

Das Chromihydroxyd ist im Überschuß von Ammoniak etwas mit violetter Farbe löslich; besonders leicht, wenn es in der violetten Lösung eines Chromisalzes, bei Gegenwart von Ammonsalzen erzeugt wird. Es bilden sich hiebei Chromammoniakverbindungen, die aber durch Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des überschüssigen Ammoniaks, unter Abscheidung des Chroms als Hydroxyd, quantitativ zersetzt werden. Will man also aus einer Chromisalzlösung das Chrom quantitativ als Hydroxyd mittels Ammoniak abscheiden, so muß die Fällung bei Siedehitze, unter Anwendung von möglichst wenig Ammoniak, vorgenommen werden.

Durch Glühen des Chromhydroxyds erhält man grünes Chromoxyd, das nach starkem Glühen in Säuren unlöslich ist. Um es in Lösung zu bringen, muß es durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen werden, wie bei Aluminium angegeben; oder man schmilzt es mit Natriumkarbonat und etwas Salpeter im Platintiegel, wobei es in leichtlösliches Natriumchromat übergeht:

$$Cr_2O_3 + 2\,Na_2CO_3 + 3\,O = 2\,Na_2CrO_4 + 2\,CO_2$$

Löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure an, fügt Alkohol hinzu und kocht, so erhält man leicht eine grüne Chromchloridlösung (Seite 88), aus welcher das Chrom mit Ammoniak gefällt werden kann. Durch das Aufschließen mit Soda und Salpeter im Platintiegel wird letzterer immer etwas angegriffen, so daß sich in der Lösung der Schmelze Platin befindet, welches nach dem Behandeln mit Salzsäure, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende Lösung als Sulfid ausgefällt und durch Filtration entfernt wird.

2. **Kalium- und Natriumhydroxyd** geben dieselbe Fällung wie Ammoniak, nur ist der Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslich, unter Bildung von grünen Chromiten:

$$CrCl_3 + 3\,KOH = 3\,KCl + Cr(OH)_3 \text{ und}$$
$$Cr(OH)_3 + 3\,KOH \rightleftarrows 3\,H_2O + Cr(OK)_3$$

Das Chromhydroxyd verhält sich hier wie eine schwache Säure. Die Reaktion ist reversibel. Anwesenheit von viel Wasser bedingt den Verlauf der Reaktion von rechts nach links, besonders leicht bei Siedehitze. Beim Kochen der verdünnten Lösung findet vollständige Hydrolyse statt; das Chromhydroxyd fällt fast quantitativ wieder aus (Unterschied von Aluminium).

3. **Alkalikarbonate, Baryumkarbonat, Ammoniumsulfid** und **Alkalithiosulfate** erzeugen Chromhydroxyd, wie bei Aluminium.

4. **Alkaliphosphate** geben eine grüne, amorphe Fällung von Chromiphosphat:

$$2\,Na_2HPO_4 + CrCl_3 = 3\,NaCl + NaH_2PO_4 + CrPO_4$$

Das Chromiphosphat ist in Mineralsäuren leicht löslich, ebenso in Essigsäure in der Kälte. Beim Kochen der essigsauren Lösung scheidet sich das Phosphat wieder aus.

5. **Alkaliacetate** erzeugen in Chromisalzlösungen, weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung. Sind aber Aluminium- und Ferrisalze in großer Menge gleichzeitig vorhanden, so wird das Chrom mit dem Aluminium und Eisen als basisches Acetat fast quantitativ gefällt. Waltet das Chrom vor, so fällt nur ein Teil der Metalle als basisches Salz aus; das Filtrat enthält noch Eisen und Aluminium neben Chrom gelöst. Bei Gegenwart von Chrom ist die Abscheidung des Aluminiums und Eisens mittels Alkaliacetaten immer unsicher.

6. **Schwefelwasserstoff** erzeugt in sauren Chromisalzlösungen keine Fällung.

C. Chromtrioxydverbindungen.

Das Chromtrioxyd CrO_3 bildet rote, rhombische Nadeln, die beim Erhitzen auf 190° C zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen und bei ca. 250° C in Chromoxyd und Sauerstoff zerfallen. Das Chromtrioxyd ist zerfließlich und löst sich in Wasser sehr leicht mit orangeroter Farbe. Neutralisiert man diese Lösung mit Kaliumhydroxyd, so wird sie gelb und beim Verdampfen scheidet sich das schön gelb gefärbte Salz K_2CrO_4, das Kaliumsalz der Chromsäure (H_2CrO_4), aus. Säuert man dagegen die gelbe Lösung des Kaliumchromates an und läßt dann kristallisieren, so erhält man prächtig orangerot gefärbte, säulenförmige, asymmetrische Kristalle von Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$).

Die wässerige Lösung des Kaliumchromates (K_2CrO_4) enthält farblose Kalium- und gelbe CrO_4-Ionen:

$$K_2CrO_4 \rightleftarrows \overset{++}{K_2} + \overset{--}{CrO_4}$$

während die wässerige Lösung des Kaliumdichromates neben farblosen Kalium-, orangerot gefärbte Cr_2O_7-Ionen enthält:

$$K_2Cr_2O_7 \rightleftarrows \overset{++}{K_2} + \overset{--}{Cr_2O_7}.$$

Wir können daher aus der Farbe der Lösung eines Chromates auf die Natur des vorhandenen Chromations schließen. Da sich nun das Chromtrioxyd in Wasser mit orangeroter Farbe löst, so müssen wir in der wässerigen Lösung das Vorhandensein der Dichromsäure resp. deren Cr_2O_7-Ionen an-

nehmen, trotzdem es bis jetzt nicht gelungen ist, diese Säure zu isolieren. Die eigentliche Chromsäure (H_2CrO_4) scheint nicht einmal in wässeriger Lösung existenzfähig zu sein.

Bemerkung. Obgleich wir aus der Farbe der Lösung stets auf die Farbe der Ionen, oft auf die des festen Salzes schließen können, so können wir nicht umgekehrt aus der Farbe des festen Salzes auf die der Lösung, d. h. auf die in der Lösung befindlichen Ionen schließen; ich erinnere an das gelbe Bleijodid, das sich farblos in Wasser löst; auch das gelbe und rote Merkurijodid lösen sich, wenn auch wenig, so doch merklich in Wasser, und zwar farblos.

Ist die Lösung eines Salzes gefärbt, so ist auch das feste Salz gefärbt, nicht aber umgekehrt.

In Wasser sind die meisten Chromate unlöslich, löslich sind die der Alkalien, des Calciums, Strontiums und Magnesiums. Alle Chromate lösen sich in Salpetersäure; sehr schwer löslich ist das geschmolzene Bleichromat. !!

Bildung der Chromate.

Alle Chromverbindungen lassen sich leicht zu Chromaten oxydieren. Je nachdem die Verbindung löslich oder unlöslich ist, verfährt man nach den folgenden Methoden.

Die Oxydation löslicher Chromverbindungen geschieht in alkalischer Lösung:

A. Oxydation in alkal. Lösung.

a) durch Halogene. Versetzt man eine Chromisalzlösung mit Kali- oder Natronlauge im Überschuß und leitet Chlor ein oder fügt Brom hinzu, so vollzieht sich die Oxydation in wenigen Minuten. Die grüne Chromitlösung wird hellgelb.

$$2\,Cr(OK)_3 + 4\,KOH + 3\,Cl_2 = 6\,KCl + 2\,H_2O + 2\,K_2CrO_4 \quad \text{und}$$
$$2\,Cr(OK)_3 + 4\,KOH + 3\,Br_2 = 6\,KBr + 2\,H_2O + 2\,K_2CrO_4$$

Auch bei Gegenwart von Natriumacetat lassen sich die Chromiverbindungen durch die Halogene oxydieren; in der Kälte verläuft der Prozeß äußerst langsam, rasch dagegen beim Erwärmen:

$$CrCl_3 + 8\,NaC_2H_3O_2 + 4\,H_2O + 3\,Cl = 6\,NaCl + 8\,HC_2H_3O_2 + Na_2CrO_4$$

b) durch Hypochlorite (Natriumhypochlorit, Chlorkalk etc.);

$$2\,Cr(OK)_3 + H_2O + 3\,NaOCl = 3\,NaCl + 2\,KOH + 2\,K_2CrO_4$$

c) durch Bleiperoxyd: Man kocht die alkalische Lösung mit Bleiperoxyd:

$$2\,Cr(OK)_3 + 3\,PbO_2 = 2\,PbO + Pb(OK)_2 + 2\,K_2CrO_4$$

d) durch Wasserstoffperoxyd: Die Reaktion verläuft in der Wärme:

$$2\,Cr(OK)_3 + 3\,H_2O_2 = 2\,KOH + 2\,H_2O + 2\,K_2CrO_4$$

e) durch frischgefälltes Mangandioxyd. Die Oxydation verläuft beim Kochen sogar in neutraler und selbst in ganz schwach saurer Lösung:

$$2\,CrCl_3 + 3\,MnO_2 + 2\,H_2O = 3\,MnCl_2 + 2\,H_2CrO_4$$

Die Oxydation in saurer Lösung läßt sich nur bei Anwesenheit starker Salpetersäure mittels Kaliumchlorat bewerkstelligen.

Liegt eine unlösliche Chromverbindung vor, wie stark geglühtes Chromoxyd oder das in der Natur vorkommende Mineral Chromit, so bewirkt man die Oxydation durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und Salpeter oder Kaliumchlorat (vgl. Seite 83).

Die so erhaltenen Alkalichromate sind intensiv gelb gefärbt und sehr leicht löslich in Wasser. Fügt man zu einer normalen Chromatlösung Säure hinzu, so schlägt die Farbe in orange um, infolge der Bildung von Dichromaten:

$$\begin{matrix} \diagup OK \\ CrO_2 \\ \diagdown OK \\ \diagup OK \\ CrO_2 \\ \diagdown OK \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\rangle SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + \begin{matrix} CrO_2 - OK \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ CrO_2 - OK \end{matrix}$$

Umgekehrt werden die Dichromate der Alkalien durch Zusatz von ätzenden Alkalien oder Alkalikarbonaten wiederum in normale Chromate verwandelt:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,KOH = H_2O + 2\,K_2CrO_4 \text{ und}$$
$$K_2Cr_2O_7 + K_2CO_3 = CO_2 + 2\,K_2CrO_4$$

die Lösung wird wieder gelb.

Wie das Chromoxyd in alkalischer Lösung leicht Sauerstoff aufnimmt, um in Chromtrioxydverbindungen überzugehen, so geben letztere in saurer Lösung ebenso leicht Sauerstoff ab und gehen wieder in Chromoxydverbindungen über. Die Chromsäure und die Chromate in saurer Lösung sind starke Oxydationsmittel.

Die Oxydationsgleichung in der allgemeinsten Form ist die folgende:

$$\begin{matrix} CrO_3 \\ CrO_3 \end{matrix} = Cr_2O_3 + O_3$$

Dieser Zerfall, welcher leicht durch Glühen des Chromtrioxyds eintritt, verläuft in wässeriger Lösung ebenso leicht bei Anwesenheit von oxydierbaren Stoffen; so werden Ferrosalze in der Kälte sofort zu Ferrisalzen oxydiert:

a) durch Chromtrioxyd:

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = 3\,Fe_2O_3 + Cr_2O_3$$

b) durch Kaliumdichromat:

$$K_2Cr_2O_7 + K_2O,\ 2\,CrO_3$$
$$K_2O,\ 2\,CrO_3 + 6\,FeO = 3\,Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + K_2O$$

Nur muß man für genügende Säure sorgen, um die gebildeten Oxyde zu lösen:

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO + 12\,H_2SO_4 = 12\,H_2O + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3$$
$$K_2Cr_2O_7 + 6\,FeSO_4 + 7\,H_2SO_4 =$$
$$= 7\,H_2O + K_2SO_4 + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3$$

Ebenso werden schweflige Säure, **Schwefelwasserstoff** und Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, Oxalsäure, Alkohol nach längerem Stehen, rasch beim Erhitzen; Chlor- und Bromwasserstoff nur in der Wärme.

Die schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydiert:

$$K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O$$

Der Schwefelwasserstoff wird zu Schwefel oxydiert, der sich ausscheidet und die Lösung trübt:

$$K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2S + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 +$$
$$+ 7\,H_2O + 3\,S$$

Die Oxalsäure ($C_2O_4H_2$) wird zu Kohlensäure oxydiert:

$$K_2Cr_2O_7 + 3\,C_2O_4H_2 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 +$$
$$+ 7\,H_2O + 6\,CO_2$$

Der Jodwasserstoff wird zu Jod oxydiert:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,HJ + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O + 6\,J$$

Bei allen diesen Reaktionen findet ein Farbenumschlag von Gelb in Grün statt, weil die gelbe Chromsäure zu grünem Chromisalz reduziert wird. Bei der Oxydation des Jodwasserstoffs in der Kälte wird die Lösung nicht grün, sondern braun, infolge des ausgeschiedenen Jodes. Erhitzt man aber zum Kochen, so verflüchtigt sich das Jod und die grüne Farbe kommt deutlich zum Vorschein.

Auch der Chlorwasserstoff wird durch Chromsäure zu Chlor oxydiert:

$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O + 6\,Cl$$

Da diese Reaktion nur in der Wärme vor sich geht, so besitzen wir in ihr eine sehr bequeme Methode, um Chlor in kleinen Mengen für analytische Zwecke darzustellen, denn die Entwicklung hört nach dem Erhitzen auf. Man muß aber stets für einen Über-

schuß an Salzsäure sorgen, da sich sonst kein Chlor entwickelt, weil sich das Kaliumchlorochromat bildet:

$$\begin{matrix} \diagup OK \\ CrO_2 \\ \diagdown O \\ \diagup \\ CrO_2 \\ \diagdown OK \end{matrix} + \begin{matrix} HCl \\ HCl \end{matrix} = H_2O + 2\ \begin{matrix} \diagup OK \\ CrO_2 \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

welches mehr Salzsäure zur Zersetzung erfordert:

$$2\ \begin{matrix} \diagup OK \\ CrO_2 \\ \diagdown Cl \end{matrix} + 12\ HCl = 2\ KCl + 2\ CrCl_3 + 6\ H_2O + 6\ Cl$$

Läßt man auf Chromsäure Salzsäure und Alkohol (C_2H_5OH) gleichzeitig einwirken, so geht die Reduktion bei gelindem Erwärmen ohne Chlorentwicklung vor sich und der Alkohol wird zu Aldehyd oxydiert

$$K_2Cr_2O_7 + 3\ C_2H_5OH + 8\ HCl = 7\ H_2O + 2\ KCl + \\ + 2\ CrCl_3 + 3\ \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O}$$

Von dieser Reaktion machen wir am meisten Gebrauch, wenn es sich nur um die Reduktion der Chromsäure handelt, weil der Aldehyd (erkennbar an dem eigentümlichen Geruch) und der überschüssige Alkohol leicht durch Erwärmen entfernt werden können und die Lösung dann nur das Chrom und das Metall des Chromates als Chlorid enthält.

Durch Kochen der Chromate mit konzentrierter Schwefelsäure findet Reduktion der Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung statt.

$$2\ K_2Cr_2O_7 + 8\ H_2SO_4 = 2\ K_2SO_4 + 2\ Cr_2(SO)_4)_3 + 8\ H_2O + 3\ O_2$$

Charakteristisch ist das Verhalten der freien Chromsäure zu Wasserstoffperoxyd. Durch letzteres kann die Chromsäure in verschiedene blau gefärbte, ätherlösliche Perchromsäuren übergeführt werden:

$$HCrO_5\ ^{1)} — H_3CrO_7 — H_3CrO_8\ ^{2)}$$

---

[1]) O. F. Wiede (B. B. **30** (1897), S. 3189), isolierte das Perchromsäureanhydridtriamin CrO_4, 3 NH_3 und E. Riesenfeld (Zur Kenntnis d. Überchromsäuren und ihrer Salze, Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1906, S. 35) stellte das Pyridinperchromat $C_5H_5NHCrO_5$ dar.

[2]) E. Riesenfeld (loc. cit.), isolierte die roten Perchromate: Na_3CrO_8, K_3CrO_8 u. $(NH_4)_3\ CrO_8$ und die blauen Perchromate: KH_2CrO_7 u. $(NH_4)H_2CrO_7$. — Das K_3CrO_8 ist das Analogon des K_3TaO_8 von Melikow und Pissarjewski, Zeitschr. f. anorg. Ch. **20** (1899), S. 346.

Versetzt man eine kalte, alkalische Lösung eines Alkalichromats mit neutralem Wasserstoffperoxyd, so färbt sich die Lösung rot, indem ein Alkalisalz der Perchromsäure (H_3CrO_8) entsteht:

$$2\ K_2Cr_2O_4 + 7\ H_2O_2 + 2\ KOH = 8\ H_2O + 2\ K_3CrO_8$$

Nach und nach verschwindet unter Sauerstoffentwicklung die rote Farbe und die gelbe Farbe des Chromats kehrt wieder:

$$4\ K_3CrO_8 + 2\ H_2O = 4\ KOH + 4\ K_2CrO_4 + 7\ O_2$$

Versetzt man eine kalte, wässerige Kaliumbichromatlösung mit Wasserstoffperoxyd, so färbt sich die Lösung violett, indem sich das Kaliumsalz der Perchromsäure (H_3CrO_7) bildet:

$$K_2Cr_2O_7 + 5\ H_2O_2 = 3\ H_2O + 2\ KH_2CrO_7$$

aber auch hier verschwindet bald die violette Farbe unter Sauerstoffentwicklung und Regenerierung des Bichromats:

$$4\ KH_2CrO_7 = 2\ K_2Cr_2O_7 + 5\ O_2$$

Beim Ausschütteln der roten oder violetten Lösung mit Äther bleibt dieser farblos.

Ganz anders verhalten sich Chromatlösungen bei Gegenwart von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und überschüssigem Wasserstoffperoxyd. Es entsteht dann stets die sauerstoffreichste Perchromsäure (H_3CrO_8), wodurch die Lösung intensiv blau gefärbt wird, aber auch hier verschwindet nach einiger Zeit unter Sauerstoffentwicklung die blaue Farbe und die Lösung erscheint grün, indem alles Chrom nunmehr in der Chromiform vorhanden ist:

$$2\ H_3CrO_8 + 3\ H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O_2 + 5\ O_2$$

Die Perchromsäure ist leicht löslich in Äther und geht beim Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Äther in dieser mit prächtig blauer Farbe über. In der ätherischen Lösung ist die Perchromsäure haltbarer als in der wässerigen Lösung.

Da die Bildung der intensiv blau gefärbten Perchromsäure so leicht von statten geht, so haben wir hierin eine sehr empfindliche Reaktion auf die freie Chromsäure. Wegen der leichten Zersetzlichkeit derselben aber führt man die Reaktion wie folgt aus: Man versetzt 1 bis 2 *ccm* Wasserstoffperoxydlösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure und ca. 2 *ccm* Äther und schüttelt kräftig durch, hierauf fügt man einige Tropfen der Chromsäure- oder Chromatlösung hinzu und schüttelt sofort wieder; bei Gegenwart von nur $^1/_{10}$ *mgr* Chromsäure färbt sich die obenauf schwimmende Ätherschicht intensiv blau, und bei Gegenwart von $^7/_{1000}$ *mgr* Chromsäure ist die Blaufärbung des Äthers eben noch sichtbar (Al. Lehner).

Da die meisten Chromate in Wasser unlöslich und sehr charakteristisch gefärbt sind, so läßt sich das Chrom am sichersten nachweisen, wenn es in Form von Chromat vorliegt.

Fällungsreaktionen der Chromsäure.

1. **Schwefelsäure.** Durch verdünnte Schwefelsäure findet höchstens ein Farbenumschlag in Orange statt, keine Gasentwicklung.

Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt in der Kälte einen Farbenumschlag in Orange und oft Abscheidung von roten Nadeln von CrO_3[1]; beim Erhitzen wird die Lösung grün, indem die Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung zu Chromisalz reduziert wird:

$$4\,CrO_3 + 6\,H_2SO_4 = 6\,H_2O + 3\,O_2 + 2\,Cr_2(SO_4)_3$$

2. **Silbernitrat** erzeugt aus neutralen Chromatlösungen einen braunroten Niederschlag von Silberchromat:

$$K_2CrO_4 + 2\,AgNO_3 = 2\,KNO_3 + Ag_2CrO_4$$

löslich in Ammoniak und Mineralsäuren (Salzsäure verwandelt es in weißes, unlösliches Silberchlorid und Chromsäure), fast unlöslich in Essigsäure. Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Kaliumdichromat Silbernitrat, so entsteht eine rotbraune Fällung von Silberdichromat:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,AgNO_3 = 2\,KNO_3 + Ag_2Cr_2O_7$$

das durch Kochen mit Wasser in Chromsäure und normales Silberchromat zerfällt:

$$2\,Ag_2Cr_2O_7 + H_2O = H_2Cr_2O_7 + 2\,Ag_2CrO_4$$

Versetzt man die Kaliumdichromatlösung mit Natriumacetat, so fällt neutrales Silberchromat aus:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,AgNO_3 + H_2O + 2\,NaC_2H_3O_2 = 2\,KNO_3 + \\ + 2\,NaNO_3 + 2\,HC_2H_3O_2 + 2\,Ag_2CrO_4$$

3. **Bleiacetat** erzeugt in Lösungen von normalen Chromaten und Dichromaten eine gelbe Fällung von Bleichromat, löslich in Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure:

$$K_2CrO_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = 2\,KC_2H_3O_2 + PbCrO_4 \text{ und}$$
$$K_2Cr_2O_7 + 2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = 2\,KC_2H_3O_2 + \\ + 2\,HC_2H_3O_2 + 2\,PbCrO_4$$

Bei Anwendung von Bleinitrat ist die Fällung nur auf Zusatz von Natriumacetat vollständig.

4. **Baryumchlorid** erzeugt in normalen Chromatlösungen eine gelbe Fällung von Baryumchromat:

$$K_2CrO_4 + BaCl_2 = 2\,KCl + BaCrO_4$$

löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

Aus Dichromatlösungen ist die Fällung nur auf Zusatz von Alkaliacetaten vollständig (vergl. Seite 66).

---

[1]) Unter gewissen Umständen bildet sich die ockergelbe sehr zerfließliche Chromschwefelsäure H_2CrSO_7, deren Kaliumzalz bekannt ist. Journ. f. pr. Ch. **28**, S. 371 und Anm. **126**, S. 171.

5. **Merkuronitrat** erzeugt in der Kälte eine braune Fällung von basischem Merkurochromat:

$$3\,K_2CrO_4 + 4\,Hg_2(NO_3)_2 + H_2O = 6\,KNO_3 + Hg_8Cr_3O_{13} + 2\,HNO_3$$

das durch Kochen in feuerrotes neutrales Merkurochromat übergeht:

$$Hg_8Cr_3O_{13} + 2\,HNO_3 = Hg_2(NO_3)_2 + H_2O + 3\,Hg_2CrO_4$$

Verhalten des Chromtrioxyds und der Chromate beim Glühen.

Wie schon erwähnt, zerfällt das Chromtrioxyd beim Glühen in Chromoxyd und Sauerstoff. $4\,CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$. Ganz ähnlich verhalten sich die Chromate des Ammoniums und Quecksilbers. So liefert das normale Ammoniumchromat neben Chromoxyd Ammoniak, Stickstoff und Wasser:

Wir können uns diese Reaktion etwa so vorstellen: Zuerst spaltet sich das Chromat in Basen- und Säureanhydrid:

$$2\,(NH_4)_2CrO_4 = 2\,(NH_4)_2O + 2\,CrO_3.$$

Das Ammoniumoxyd zerfällt in Ammoniak und Wasser und das Chromtrioxyd in Chromoxyd und Sauerstoff:

$$2\,(NH_4)_2O = 4\,NH_3 + 2\,H_2O \text{ und}$$
$$2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + 3\,O$$

Der Sauerstoff wird sofort zur Oxydation eines Teiles des Ammoniaks, unter Bildung von Wasser und Stickstoff, verwendet:

$$2\,NH_3 + O_3 = 3\,H_2O + N_2$$

so daß die Gesamtreaktion durch das Schema dargestellt wird:

$$2\,(NH_4)_2CrO_4 = \underline{2\,NH_3} + N_2 + 5\,H_2O + Cr_2O_3$$

Das Ammoniumdichromat entwickelt nur Wasser und Stickstoff:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = 4\,H_2O + N_2 + Cr_2O_3$$

Diese Spaltung verläuft unter Feuererscheinung. Das zurückbleibende Cr_2O_3 ist sehr voluminös und erinnert an grüne Teeblätter; man hat es deshalb teeblättriges Chromoxyd genannt.

Die Quecksilberchromate zerfallen beim Glühen in Chromoxyd, metallisches Quecksilber und Sauerstoff:

$$4\,Hg_2CrO_4 = 2\,Cr_2O_3 + \underline{2\,Hg} + 5\,O_2$$

Die Dichromate der Alkalien liefern bei starkem Erhitzen normales Chromat, Chromoxyd und Sauerstoff:

$$4\,K_2Cr_2O_7 = 4\,K_2CrO_4 + 2\,Cr_2O_3 + 3\,O_2$$

Reaktionen des Chroms auf trockenem Wege.

Alle Chromverbindungen färben die Borax- oder Phosphorsalzperle sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme smaragdgrün. Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben alle Chromverbindungen eine grüne Schlacke, die nach längerem Erhitzen grünes unschmelzbares Chromoxyd hinterläßt. Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in der Platinspirale geben alle Chromverbindungen eine gelbe Schmelze von Alkalichromat:

$$2\,Cr_2O_3 + 4\,Na_2CO_3 + 3\,O_2 = 4\,Na_2CrO_4 + 4\,CO_2$$

Löst man die Schmelze in Wasser, säuert die Lösung mit Essigsäure an und fügt Silbernitrat hinzu, so entsteht rotbraunes Silberchromat. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich und eignet sich zur Nachweisung der geringsten Spuren von Chrom. Tuch, das mit Chromsalzen gebeizt ist, kann, wie oben geschildert, auf Chrom geprüft werden. Es genügt dazu die Asche eines 5 *cm* langen Fadens.

Eisen = Fe. At.-Gew. = 55·9.

Sp. Gew. = 7·88. F. P. = ca. 1600° C.[1])

Chromt.
FeO_3

Vorkommen. Das gediegene Eisen findet sich nur vereinzelt auf der Erde. In manchen Basalten ist es in äußerst feiner Verteilung beobachtet worden. Ferner findet sich das Eisen auf der grönländischen Insel Disco in Klumpen von mehreren hundert Zentnern in Begleitung von Ni, Co, C, S und P; ebenso in Meteoriten.

Die wichtigsten Eisenerze sind die Oxyde und das Sulfid. Zu erwähnen sind: Hämatit (Fe_2O_3), rhomboedrisch, isomorph dem Korund; Magnetit (Fe_3O_4), regulär, isomorph dem Spinell; Göthit ($FeHO_2$), rhombisch, isomorph dem Diaspor und Manganit; Limonit ($Fe_3H_6O_9$); Raseneisenerz ($Fe(OH)_3$), das zur Reinigung des Leuchtgases Verwendung findet. Ferner Siderit ($FeCO_3$) rhomboedr., isomorph dem Calcit etc.; dann Pyrit (FeS_2) regulär und Markasit (FeS_2) rhombisch; das Eisendisulfid ist also dimorph. Vivianit [$Fe_3(PO_4)_2$, $8\,H_2O$] monosymmetrisch.

Das metallische Eisen des Handels ist stets verunreinigt durch Eisenkarbid, Eisensulfid, Eisenphosphid, Eisensilicid, ähnliche Manganverbindungen und Graphit etc.

Beim Lösen des käuflichen Eisens in Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) wird Wasserstoff nebst kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen, Schwefelwasserstoff, Phosphor- und Siliciumwasserstoff entwickelt, welch letztere dem Gase einen

[1]) Vergl. Carnelley, B. B. 1879, S. 441. Nach Pictet C. r. 88, schmilzt das reine Eisen bei 1600° C.

üblen Geruch verleihen; es hinterbleibt fast immer ein unlöslicher Rückstand, welcher größtenteils aus Kohlenstoff besteht.

Das Eisen ist zwei- oder dreiwertig und bildet folgende Oxyde:

Eisenoxydul Ferrooxyd	Eisenoxyd Ferrioxyd	Eisenoxyd-oxydul	Eisentri-oxyd[1])
FeO	Fe_2O_3	Fe_3O_4	$[FeO_3]$

Durch Lösen der Oxyde in Säuren entstehen die entsprechenden Eisensalze; so liefert das Ferrooxyd mit Salzsäure das Ferrochlorid:

$$FeO + 2\,HCl = H_2O + Fe\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix}$$

das Ferrioxyd das Ferrichlorid:

$$Fe_2O_3 + 6\,HCl = 3\,H_2O + 2\,FeCl_3$$

und Eisenoxydoxydul ein Gemisch von Ferro- und Ferrichlorid:

$$Fe_3O_4 + 8\,HCl = 4\,H_2O + 2\,FeCl_3 + FeCl_2$$

Das Eisen bildet also zwei Salzreihen; die erste, welche sich vom Ferrooxyd ableitet, die **Ferroreihe**, enthält zweiwertiges Eisen; die zweite, vom Ferrioxyd abgeleitete, die **Ferrireihe**, enthält dreiwertiges Eisen.

Beide Salzreihen verhalten sich Reagentien gegenüber ganz verschieden, so daß wir sie einzeln besprechen wollen.

A. Ferroverbindungen.

Die Ferroverbindungen, welche durch Lösen von metallischem Eisen, Ferrooxyd, Ferrohydroxyd, Ferrokarbonat, Ferrosulfid etc., in Säuren entstehen, sind im kristallisierten Zustande meist grün gefärbt, im wasserfreien Zustande weiß, gelb oder bläulich. In konzentrierter Lösung sind sie grünlich, in verdünnter Lösung fast farblos. Die Ferroverbindungen haben das Bestreben, in Ferriverbindungen überzugehen; sie sind starke Reduktionsmittel.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Ammoniak** erzeugt in neutralen Lösungen eine unvollständige Fällung von weißem Hydroxyd:

$$FeCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

[1]) Das Eisentrioxyd, welches sechswertiges Eisen enthält, ist nicht isoliert worden; es spielt die Rolle eines Säureanhydrids in den durch Wasser leicht zersetzlichen Ferraten von der allgemeinen Formel R_2FeO_4.

also ganz ähnlich wie bei Magnesium (vergl. Seite 55). Bei Anwesenheit von Ammonsalzen verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links; daher erzeugt Ammoniak in Ferrosalzlösungen, welche genügend Ammoniaksalz enthalten, bei Luftabschluß keine Fällung. An der Luft aber entsteht eine rasch zunehmende Trübung, die anfangs grünlich ist, dann fast schwarz und endlich braun wird, weil die in der Lösung befindliche sehr geringe Menge Ferrohydroxyd durch Luftsauerstoff zunächst in das unlösliche fast schwarze Ferroferrihydroxyd und schließlich in braunes Ferrihydroxyd verwandelt wird.

2. **Kalium- und Natriumhydroxyd** erzeugen bei Luftabschluß eine vollständige Fällung von weißem Ferrohydroxyd:

$$FeSO_4 + 2\,KOH = Fe(OH)_2 + K_2SO_4$$

das sich an der Luft rasch zu Ferrihydroxyd oxydiert.

3. **Schwefelwasserstoff** erzeugt in sauren Ferrosalzlösungen keine Fällung; in verdünnten neutralen Lösungen fällt wenig schwarzes Ferrosulfid aus; enthält aber die Lösung **viel Alkaliacetat**, am besten Ammonacetat, so erzeugt Schwefelwasserstoff, wenn auch nicht eine vollständige, so doch eine ganz bedeutende Fällung von Ferrosulfid, obgleich das Ferrosulfid in Essigsäure leicht löslich ist. Diese höchst interessante Tatsache ist ein lehrreiches Beispiel der chemischen Massenwirkung.

Beim Lösen von Ferrosulfid in Essigsäure haben wir uns den Vorgang wie folgt zu denken: Kein Körper, auch das Ferrosulfid nicht, ist in Wasser völlig unlöslich. Der gelöste Anteil ist aber so klein, daß wir nicht im stande sind, ihn auf chemischem Wege zu konstatieren, wohl aber auf physikalischem. Dieser äußerst geringe Anteil ist praktisch vollständig elektrolytisch dissoziiert. Läßt man auf Ferrosulfid Essigsäure einwirken, so werden die positiven Ladungen der Wasserstoffionen der Essigsäure sich mit dem negativen Ladungen des Schwefelions des Ferrosulfides ausgleichen, unter Bildung von neutralem Schwefelwasserstoff H_2S, der als Gas größtenteils aus der Lösung entweicht:

$$\underbrace{\overset{++}{Fe} + \overset{--}{S}}_{\text{Ferrosulfid}} + \underbrace{\overset{+}{H} + C_2\overset{-}{H_3}O_2}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{\overset{+}{H} + C_2\overset{-}{H_3}O_2}_{\text{Essigsäure}} =$$

$$= \underbrace{\overset{++}{Fe} + C_2\overset{-}{H_3}O_2 + C_2\overset{-}{H_3}O_2}_{\text{Ferroacetat}} + H_2S$$

Also Störung des Gleichgewichtszustandes; das Gleichgewicht stellt sich wieder her, indem mehr festes Ferrosulfid in Lösung geht und obiges Spiel wiederholt sich, bis schließlich alles Ferrosulfid gelöst

ist. Die Löslichkeit ist bedingt durch die freien Wasserstoffionen. Erhöht man aber die Konzentration der $C_2H_3O_2$-Ionen, so muß, nach dem chemischen Massenwirkungsgesetz, eine Zurückdrängung der Dissoziation der Essigsäure stattfinden, also eine Abnahme der Wasserstoffionen, und die Löslichkeit des Eisensulfids wird sehr verringert. Die Erhöhung der Konzentration der $C_2H_3O_2$-Ionen erreicht man durch Zusatz von leicht dissoziierbarem Alkaliacetat.

4. **Schwefelammonium** fällt das Eisen vollständig als schwarzes Ferrosulfid:

$$FeCl_2 + (NH_4)_2S = 2\ NH_4Cl + FeS$$

leicht löslich in Säuren, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. An feuchter Luft wird es bald braun, indem es unter Abscheidung von Schwefel in basisches Ferrisulfat übergeht.

5. **Alkalikarbonate** fällen weißes Karbonat:

$$FeCl_2 + Na_2CO_3 = 2\ NaCl + FeCO_3$$

das an der Luft rasch grün, dann braun wird:

$$4\ FeCO_3 + 6\ H_2O + O_2 = 4\ CO_2 + 4\ Fe(OH)_3$$

indem es unter Abspaltung von Kohlensäure in Ferrihydroxyd übergeht.

Das Ferrokarbonat ist in Kohlensäure löslich, unter Bildung von Ferrohydrokarbonat:

$$FeCO_3 + H_2CO_3 = FeH_2(CO_3)_2$$

einer Verbindung, die fast in allen Eisensäuerlingen vorkommt; sie wird aber, wie das Karbonat, durch Luftsauerstoff unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt:

$$4\ FeH_2(CO_3)_2 + 2\ H_2O + O_2 = 8\ CO_2 + 4\ Fe(OH)_3$$

Daher kommt es, daß alle Eisensäuerlinge dort, wo sie mit der Luft in Kontakt kommen, einen braunen Absatz von Ferrihydroxyd ausscheiden und daher auch die oft beobachtete Trübung der zum Versand gefaßten Eisenwässer. Um eine Ausscheidung von Ferrihydroxyd in den Flaschen zu verhindern, muß das Wasser so eingefüllt und verkorkt sein, daß keine Spur von Luft hineingelangt. Selbst die geringsten Spuren von Luft bedingen eine Trübung des Wassers, weil das sich bildende Ferrihydroxyd in Kohlensäure ganz unlöslich ist.

An dieser Stelle wollen wir einige Worte über das Rosten des Eisens anführen. Daß blankes Eisen an feuchter Luft rostet, ist bekannt. Der sich abspielende Prozeß ist ein Kreisprozeß. Beim Rosten des Eisens wirken drei Faktoren mit:

1. **eine Säure**;
2. **Wasser**;
3. **Sauerstoff.**

Der Rostprozeß wird stets durch eine Säure eingeleitet (sogar die schwächste Säure, die Kohlensäure, genügt), indem diese das Metall unter Wasserstoffentwicklung in Ferrosalz verwandelt:

$$2\ Fe + 2\ H_2CO_3 = 2\ FeCO_3 + 2\ H_2$$

Auf das entstandene Ferrosalz wirken nun Wasser und Sauerstoff, wobei das Eisen des Ferrosalzes sich als Ferrihydroxyd abscheidet unter Freisetzung derselben Säuremenge, welche zur Erzeugung des Ferrosalzes diente:

$$2\ FeCO_3 + 5\ H_2O + O = 2\ Fe(OH)_3 + 2\ H_2CO_3$$

Die freigesetzte Säure wirkt von neuem auf das Metall unter Bildung von Ferrosalz ein. Es genügen somit, um große Eisenmengen zu oxydieren, Spuren von Säuren. Fehlt die Säure, so rostet das Eisen nicht. Soll das Rosten verhindert werden, so mache man die Säure durch Zusatz einer Base unschädlich, z. B. durch Kalkmilch: Eisen bleibt blank unter einer Lauge.

Daß die Einwirkung der Kohlensäure auf blankes Eisen sehr erheblich ist, läßt sich leicht zeigen, indem man das Metall mit kohlensäurehaltigem, luftfreiem Wasser behandelt. Nach mehreren Stunden entwickelt sich eine meßbare Menge Wasserstoffgas und die Lösung enthält eine äquivalente Eisenmenge als Bikarbonat gelöst.

6. **Cyankalium** erzeugt gelbbraunes Ferrocyanid:

$$FeCl_2 + 2\ KCN = 2\ KCl + Fe(CN)_2$$

löslich im Überschuß unter Bildung von Kaliumferrocyanid:

$$Fe(CN)_2 + 4\ KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

Das entstandene Kaliumferrocyanid, welches schön kristallisiert, ist kein **Ferrosalz**, sondern ein **Kaliumsalz**. Es gibt keine der vorerwähnten Reaktionen der Ferrosalze, die wässerige Lösung enthält daher keine Ferroionen, sondern Kalium- und $Fe(CN)_6$-Ionen. Die Erscheinung, daß Metallcyanide sich in Alkalicyanid lösen unter Bildung von komplexen Salzen, ist sehr allgemein; so lösen sich die Cyanide des Silbers, Nickels, Eisens, (Ferro und Ferri) und des Kobalts in Cyankalium auf unter Bildung folgender komplexen Salze:

$$[Ag(CN)_2]K;\ [Ni(CN)_4]K_2;\ [Fe''(CN)_6]K_4;\ (Fe'''(CN)_6]K_3;$$
$$[Co'''(CN)_6]K_3$$

Diese Verbindungen müssen aufgefaßt werden als Salze der entsprechenden Säuren:

$[Ag(CN)_2]H$; $[Ni(CN)_4]H_2$; $[Fe''(CN)_6]H_4$; $[Fe'''(CN)_6]H_3$; $[Co'''(CN)_6]H_3$

und es gelingt in der Tat leicht, die drei letzten Säuren zu isolieren, die zwei ersten dagegen sind nicht dargestellt worden, da sie sofort in Metallcyanid und Cyanwasserstoffsäure zerfallen; wie die Kohlensäure in Wasser und Kohlendioxyd zerfällt.

Vom Eisen existieren also zwei Reihen von komplexen Cyanverbindungen: die Ferrocyan- und die Ferricyanverbindungen. Die Ferrocyanderivate enthalten die vierwertige Ferrocyangruppe $(Fe''(CN)_6]$ ⟨ — — — und die Ferricyanderivate die dreiwertige Ferricyangruppe $[Fe'''(CN)_6]$ — — —

Durch Anlagerung von Wasserstoff entstehen die entsprechenden Säuren:

$[Fe''(CN)_6]$ ⟨ H, H, H, H und $[Fe'''(CN)_6]$ — H, — H, — H

Ferrocyanwasserstoff Ferricyanwasserstoff

Durch Substitution der Wasserstoffatome durch Metalle erhält man die entsprechenden Salze:

$[Fe''(CN)_6]$ ⟨ K, K, K, K $[Fe'''(CN)_6]$ — K, — K, — K

Ferrocyankalium Ferricyankalium
(Gelbes Blutlaugensalz) (Rotes Blutlaugensalz)

Das Ferrocyankalium zerfällt, wie schon erwähnt, beim Lösen in Wasser in Ferrocyan- $[Fe''(CN)_6]$ und in Kaliumionen, das Ferricyankalium in Ferricyan- $[Fe'''(CN)_6]$ und in Kaliumionen. Charakteristisch für die Ferro- und Ferricyanide ist die Löslichkeit ihrer Alkali- und Erdalkalisalze und die Unlöslichkeit und Farbe der entsprechenden Salze der schweren Metalle, speziell des Eisens, sowohl der Ferro- als auch der Ferriverbindungen. Sie sind infolgedessen sehr empfindliche Reagentien für zwei- und dreiwertige Eisenverbindungen.

7. Ferrocyankalium $[Fe''(CN)_6]K_4$ erzeugt in Ferrosalzlösungen bei völligem Luftabschluß eine weiße Fällung von Ferrokaliumferrocyanid oder Ferroferrocyanid, je nach-

dem ein oder zwei Moleküle Ferrosalz auf ein Molekül Ferrocyankalium reagiert:

$$[Fe(CN)_6]\begin{matrix}/\,K\\-\,K\\-\,K\\\backslash\,K\end{matrix} + SO_4Fe = K_2SO_4 + [Fe(CN)_6]\begin{matrix}//\,Fe\\-\,K\\\backslash\,K\end{matrix} \text{ oder}$$

$$[Fe(CN)_6]\begin{matrix}/\,K\\-\,K\\-\,K\\\backslash\,K\end{matrix} + \begin{matrix}SO_4Fe\\SO_4Fe\end{matrix} = 2\,K_2SO_4 + [Fe(CN)_6]\begin{matrix}//\,Fe\\\backslash\,Fe\end{matrix}$$

Obgleich beide Salze weiß sind, erhält man sie fast immer hellblau, weil sie an der Luft sofort oxydiert werden, unter Bildung des Ferrisalzes der Ferrocyanwasserstoffsäure des Berlinerblaus:

$$3\,[Fe(CN)_6]Fe_2 + 3\,H_2O + 3\,O = \underset{\text{Berlinerblau}}{[Fe(CN)_6]_3Fe_4'''} + 2\,Fe(OH)_3$$

Auch das weiße Ferrokaliumferrocyanid geht an der Luft rasch in Berlinerblau über:

$$6\,[Fe(CN)_6]\begin{matrix}=\,Fe\\=\,K_2\end{matrix} + 3\,H_2O + 3O =$$

$$= [Fe(CN)_6]_3Fe_4''' + 3\,[Fe(CN)_6]K_4 + 2\,Fe(OH)_3$$

8. **Ferricyankalium** $[Fe(CN)_6]K_3$ erzeugt in neutralen oder sauren Ferrosalzlösungen eine dunkelblaue Fällung: das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure, Turnbulls Blau genannt:

$$[Fe(CN)_6]\begin{matrix}/\,K\\-\,K\\\backslash\,K\end{matrix}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!\!>\!Fe + [Fe(CN)_6]\begin{matrix}/\,K\\-\,K\\\backslash\,K\end{matrix}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!\!>\!Fe = 6\,KCl + \begin{matrix}[Fe(CN)_6]\,\text{—}\,Fe\\>\,Fe\\[Fe(CN)_6]\,\text{—}\,Fe\end{matrix}$$

Turnbulls Blau ist in Säuren unlöslich, verhält sich aber Kali- und Natronlauge gegenüber wie andere Ferrosalze, indem zuerst Ferrohydroxyd und das Alkalisalz der Ferricyanwasserstoffsäure gebildet werden:

$$\begin{matrix}[Fe(CN)_6]\,\text{—}\,Fe\\>\,Fe\\[Fe(CN)_6]\,\text{—}\,Fe\end{matrix} + 6\,KOH = 2\,[Fe(CN)_6]K_3 + 3\,Fe(OH)_2$$

Das Ferricyankalium ist in alkalischer Lösung ein starkes Oxydationsmittel; es oxydiert Ferrohydroxyd leicht zu Ferrihydroxyd, indem es selbst zu Ferrocyankalium reduziert wird:

$$[Fe(CN)_6]K_3 + KOH + Fe(OH)_2 = [Fe(CN)_6]K_4 + Fe(OH)_3$$

daher reagiert Kali- oder Natronlauge auf Turnbulls Blau im Sinne beider Gleichungen, oder zusammengefaßt:

$$\left.\begin{matrix}[Fe(CN)_6] \overline{\underline{\ }} Fe \\ \\ [Fe(CN)_6] \overline{\underline{\ }} Fe\end{matrix}\right\rangle Fe + 8\,KOH = 2[Fe(CN)_6]K_4 + 2\,\underbrace{Fe(OH)_3 = Fe(OH)_2}_{\text{grünschwarz}}$$

9. **Rhodankalium** (KCNS) gibt keine Reaktion. (Unterschied von Ferrisalzen.)

Wie schon mehrfach erwähnt, gehen alle Ferrosalze an der Luft leicht in Ferrisalze über, so Eisenvitriol allmählich in braunes basisches Ferrisulfat:

$$\begin{matrix}FeSO_4 \\ FeSO_4\end{matrix} + O = \left.\begin{matrix}Fe \overline{\underline{\ }} SO_4 \\ \\ Fe \overline{\underline{\ }} SO_4\end{matrix}\right\rangle O$$

das in Wasser unlöslich ist. Daher kommt es oft vor, daß Eisenvitriol in Wasser sich nicht klar löst, sondern eine braune trübe Lösung gibt, die durch Zusatz von Säure wieder klar wird, indem das basische Ferrisalz in lösliches neutrales Salz übergeführt wird:

$$\left.\begin{matrix}Fe \overline{\underline{\ }} SO_4 \\ \\ Fe \overline{\underline{\ }} SO_4\end{matrix}\right\rangle O + H_2SO_4 = H_2O + Fe_2(SO_4)_3$$

Die Lösung, welche alsdann Ferrisulfat enthält, reagiert mit Rhodankalium (vgl. sub 9). Um sie frei von Ferrisalz zu erhalten, kocht man bei Luftabschluß mit metallischem Eisen, wobei das Ferrisalz wieder zu Ferrosalz reduziert wird:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3\,FeSO_4$$

Durch starke Oxydationsmittel kann man die Ferrosalze rasch und vollständig in Ferrisalze überführen, wie wir dies in der Einleitung ausführlich besprochen haben (vgl. Seite 3).

Nachweis von Ferrooxyd neben metallischem Eisen.

Man behandelt das Gemisch mit einer neutralen Lösung von Merkurichlorid in reichlichem Überschuß im Wasserbade, wobei nur das metallische Eisen in lösliches Ferrochlorid verwandelt wird:

$$2\,HgCl_2 + Fe = FeCl_2 + Hg_2Cl_2$$

Man filtriert und prüft das Filtrat mit Ferricyankalium; eine Fällung von Turnbulls Blau zeigt metallisches Eisen an.

Hierauf wäscht man den Rückstand mit kaltem Wasser, bis alles Ferrochlorid entfernt ist, übergießt ihn dann mit verdünnter Salzsäure[1]) und versetzt das Filtrat mit Ferricyankalium; eine abermalige Fällung von Turnbulls Blau zeigt nun Ferrooxyd an.

B. Ferriverbindungen.

Das Ferrioxyd (Fe_2O_3) ist rotbraun, nach starkem Glühen grauschwarz, beim Zerreiben aber liefert es ein rotes Pulver.

Die Ferrisalze sind im kristallisierten Zustande meist gelb oder braun, der Eisenammoniumalaun ist blaßviolett. In wässeriger Lösung sind die Ferrisalze gelbbraun, die Lösung reagiert sauer (Hydrolyse). Verdünnung und Erwärmung begünstigen die Hydrolyse, daher scheiden alle stark verdünnten Ferrisalzlösungen beim Kochen basisches Salz aus

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \rightleftarrows Fe_2(SO_4)_2O + H_2SO_4$$

Die Salze der schwachen Säuren scheiden oft alles Eisen als sehr basisches Salz aus; so das Acetat:

$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2C_2H_3O_2) + 2\,C_2H_3O_2H$$

Durch verdünnte Säuren werden alle basischen Ferrisalze wieder in neutrale Salze verwandelt.

Reaktionen der Ferrisalze auf nassem Wege.

1. **Ammoniak** fällt braunes, gallertartiges Ferrihydroxyd:

$$FeCl_3 + 3\,NH_4OH = 3\,NH_4Cl + Fe(OH)_3$$

Das Eisenhydroxyd ist in Säuren leicht löslich. Beim Glühen verliert es Wasser und geht über in das Oxyd, welches in verdünnten Säuren schwer löslich ist. Am leichtesten läßt es sich in Lösung bringen durch längeres Behandeln mit konzentrierter Salzsäure, bei mäßiger Wärme.

2. **Kalium- und Natriumhydroxyd** fällen ebenfalls Ferrihydroxyd.

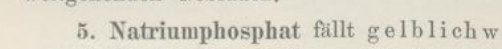
3. **Natriumkarbonat** erzeugt eine braune Fällung von basischem Karbonat, das bei Siedehitze vollständig hydrolytisch zersetzt wird in Hydroxyd und Kohlendioxyd:

$$2\,FeCl_3 + 3\,Na_2CO_3 + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 6\,NaCl + 3\,CO_2$$

---

[1]) Entwickelt sich hiebei Wasserstoff, so ist noch metallisches Eisen vorhanden. In diesem Falle wiederholt man den Versuch, indem man die Digestion des Gemisches mit $HgCl_2$ länger fortsetzt.

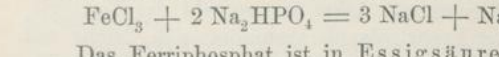
4. **Zinkoxyd** und **Quecksilberoxyd** fällen ebenfalls das Eisen als Ferrihydroxyd:



$$2\,FeCl_3 + 3\,ZnO + 3\,H_2O = 3\,ZnCl_2 + 2\,Fe(OH)_3$$

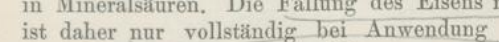
Von dieser Reaktion macht man in der quantitativen Analyse weitgehenden Gebrauch.

5. **Natriumphosphat** fällt gelblichweißes Ferriphosphat



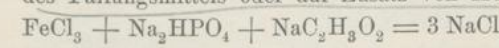
$$FeCl_3 + 2\,Na_2HPO_4 = 3\,NaCl + NaH_2PO_4 + FePO_4$$

Das Ferriphosphat ist in Essigsäure unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren. Die Fällung des Eisens mit Natriumhydrophospat ist daher nur vollständig bei Anwendung eines Überschusses des Fällungsmittels oder auf Zusatz von Alkaliacetat:

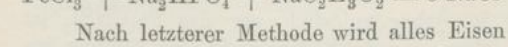


$$FeCl_3 + Na_2HPO_4 + NaC_2H_3O_2 = 3\,NaCl + HC_2H_3O_2 + FePO_4$$

Nach letzterer Methode wird alles Eisen und alle Phosphorsäure gefällt. Wir wenden diese Reaktion häufig an, um die Phosphorsäure quantitativ abzuscheiden. Außer durch Zusatz von Alkaliacetat kann man das Eisen durch Dinatriumphosphat quantitativ aus einer Lösung abscheiden, wenn man letzteres vorher genau mit Ammoniak neutralisiert:



$$Na_2HPO_4 + NH_4OH = H_2O + Na_2NH_4PO_4 \text{ und}$$

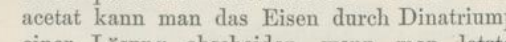


$$Na_2NH_4PO_4 + FeCl_3 = 2\,NaCl + NH_4Cl + FePO_4$$

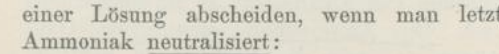
Wird aber überschüssiges Ammoniak und Natriumphosphat dem Ferrisalz zugesetzt, so ist die Fällung des Eisens unvollständig, weil das Ferriphosphat im Überschuß von Natriumphosphat, bei Gegenwart von Ammoniak oder Ammonkarbonat, mit brauner Farbe, unter Bildung komplexer Salze, löslich ist.

Durch Ammoniak wird das Ferriphosphat in braunes, basisches Phosphat, durch Kalilauge fast ganz in Ferrihydroxyd und Kaliumphosphat verwandelt, durch Schmelzen aber mit ätzenden Alkalien oder Alkalikarbonaten vollständig zersetzt.

6. **Alkaliacetate** erzeugen in kalter neutraler Lösung eine dunkelbraune Färbung; beim Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich alles Eisen als basisches Acetat ab:



$$FeCl_3 + 3\,NaC_2H_3O_2 = 3\,NaCl + Fe(C_2H_3O_2)_3 \text{ (in der Kälte)},$$



$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2\,H_2O = 2\,HC_2H_3O_2 + Fe(OH)_2C_2H_3O_2$$

(in der Hitze)

Bei Anwesenheit von organischen Oxysäuren (wie Weinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure etc.) und von mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glyzerin, Erythrit, Mannit, Zuckerarten) treten alle die oben erwähnten Reaktionen nicht ein, weil komplexe Salze entstehen, in welchen das Eisen als komplexes Anion auftritt. (Vgl. Aluminium Seite 79.)

7. **Rhodankalium** (KCNS) erzeugt in Ferrisalzlösungen eine blutrote Färbung:

$$FeCl_3 + 3\,KCNS \rightleftarrows 3\,KCl + Fe(CNS)_3$$

Diese Reaktion ist umkehrbar; die rote Farbe tritt am intensivsten auf, wenn ein Überschuß des Ferrisalzes oder Kaliumrhodanids zugegen ist.

Schüttelt man die Lösung mit Äther aus, so geht das $Fe(CNS)_3$ in den Äther über. Das Ferrirhodanid verbindet sich leicht mit Kaliumrhodanid, unter Bildung von komplexem Kaliumeisenrhodanid:

$$Fe(CNS)_3 + 3\,KCNS = [Fe(CNS)_6]K_3\,^{1)}$$

ganz analog dem Ferricyankalium:

$$[Fe(CN)_6]K_3$$

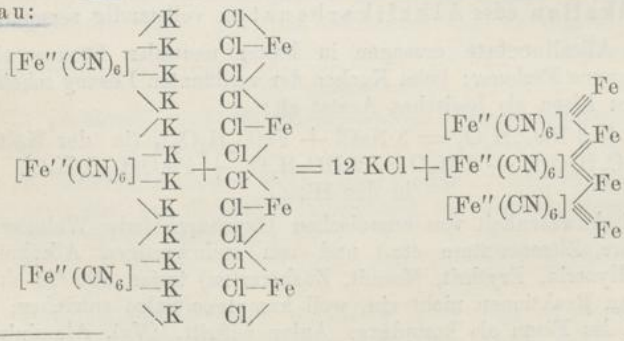
Das komplexe Salz ist in Äther unlöslich, nur das $Fe(CNS)_3$ ist darin löslich; es rührt daher die rote Färbung von der Bildung des Ferrirhodanids und nicht von der des komplexen Salzes her.

Diese Reaktion ist äußerst empfindlich, jedoch nicht immer zuverlässig. Enthält die Lösung viel Alkaliacetat, so ist die Färbung nicht zu erkennen. Auch bei Anwesenheit organischer Oxyverbindungen, wie Weinsäure etc., tritt die Reaktion in neutraler Lösung nicht auf, wohl aber beim Ansäuren mit Salzsäure. Bei Anwesenheit von Merkurichlorid verschwindet die rote Farbe ganz, indem das Merkurichlorid sich mit dem Ferrirhodanid umsetzt, unter Bildung einer farblosen löslichen Quecksilberdoppelsalzes:

$$2\,Fe(CNS)_3 + 6\,HgCl_2 = 2\,FeCl_3 + 3\,[Hg(CNS)_2,\ HgCl_2]$$

Ebenso wird die rote Farbe des Ferrirhodanids durch salpetrige Säure zerstört.

8. **Ferrocyankalium** $[Fe(CN)_6K_4]$ erzeugt in neutralen oder sauren Ferrisalzlösungen eine intensiv blaue Fällung von Berlinerblau:



[1]) $[Fe(CNS)_6]K_3 + 4\,H_2O$. Vgl. Rosenheim, Zeitschr. für anorg. Ch. 1901, Bd. XXVII, S. 298.

Das Berlinerblau, das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Oxalsäure mit blauer Farbe (blaue Tinte). In konzentrierter Salzsäure ist es ebenfalls löslich, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Das Berlinerblau, als Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, verhält sich wie andere Ferrisalze gegen Alkalihydroxyde; es bildet Ferrihydroxyd und das Alkalisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure:

$$[Fe(CN_6]_3Fe'''_4 + 12\,KOH = 4\,Fe(OH)_3 + 3\,[Fe(CN)_6]K_4$$

ähnlich wie $(SO_4)_3Fe_2 + 6\,KOH = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,K_2SO_4$

Außer dem unlöslichen Berlinerblau existiert noch ein lösliches Berlinerblau,[1]) das erhalten wird, indem man Ferrisalz zu Ferrocyankalium hinzufügt:

$$[Fe(CN)_6]\begin{matrix}K_3\\ \diagdown K\end{matrix} + Cl_3Fe = 3\,KCl + [Fe(CN)_6]\begin{matrix}Fe\\ \diagdown K\end{matrix}$$

Dasselbe Salz wird ebenfalls erhalten, wenn man ein Ferrosalz zu einer Ferricyankaliumlösung setzt:

$$[Fe(CN)_6]\begin{matrix}K_2\\ \diagdown K\end{matrix} + Cl_2Fe = 2\,KCl + [Fe(CN)_6]\begin{matrix}Fe\\ \diagdown K\end{matrix}$$

Dieser Körper, obgleich in Wasser mit blauer Farbe löslich, ist in Salzlösungen unlöslich. Wollen wir daher denselben aus einer Lösung entfernen, so „salzen“ wir ihn aus, d. h. wir fügen der Lösung viel Salz, am besten Chlorkalium, hinzu, wodurch er in die unlösliche Form verwandelt wird und abfiltriert werden kann.

9. **Ferricyankalium** $[Fe(CN)_6]K_3$ erzeugt in Ferrisalzlösungen keine Fällung, nur eine braune Färbung (Unterschied von Ferrosalzen).

$$[Fe'''(CN)_6]K_3 + FeCl_3 \rightleftarrows [Fe'''(CN)_6]Fe''' + 3\,KCl$$

10. **Schwefelammonium** erzeugt eine schwarze Fällung von Ferrosulfid:

$$2\,FeCl_3 + 3\,(NH_4)_2S = 6\,NH_4Cl + 2\,FeS + S$$

leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

---

[1]) Nach K. H. Hofmann, O. Heine und F. Höchteln hat das lösliche Berlinerblau die Formel: $[Fe(CN)_6]\begin{matrix}-H\\-H\\-H\\-FeOH\end{matrix}$, Chem Ztg. Rep. 1904, S. 366. Vergl. ferner Ann. 337 (1904) S. 1.

11. Schwefelwasserstoff reduziert Ferrisalz zu Ferrosalzen unter Ausscheidung von Schwefel:

$$2\,FeCl_3 + H_2S = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S$$

Außer durch Schwefelwasserstoff werden die Ferrisalze, wie bereits in der Einleitung erwähnt (Seite 5), zu Ferrosalzen reduziert durch: naszierenden Wasserstoff (Zink und eine Säure), Zinnchlorür, schweflige Säure, Jodwasserstoff u. a. m.

12. Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) färbt neutrale Ferrisalze violettrot, die Farbe verschwindet aber rasch und die Lösung enthält dann Ferrosalz und Natriumtetrathionat:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,FeCl_3 = 2\,NaCl + 2\,FeCl_2 + Na_2S_4O_6$$

Die Zusammensetzung des rotvioletten Körpers, der anfänglich entsteht, ist nicht bekannt; vielleicht bildet sich das Ferrithiosulfat.

Wie wir gesehen haben, existieren eine Menge Eisenverbindungen, welche das Eisen als komplexes Ion enthalten, so daß es durch die gewöhnlichen Reagentien nicht erkannt werden kann. Es gehören hieher die komplexen Verbindungen organischer Oxyverbindungen sowie die Ferro- und Ferricyanverbindungen.

Handelt es sich darum, in diesen Körpern die Anwesenheit des Eisens zu konstatieren, so verfährt man verschieden, je nachdem organische Oxyverbindungen zugegen sind oder das Eisen als Ferro- oder Ferricyanverbindung vorliegt.

Bei Anwesenheit organischer Substanzen wird das Eisen als Sulfür mittels Schwefelammonium gefällt, oder man zerstört die organischen Substanzen durch Glühen, wobei metallisches Eisen und Kohle erhalten wird. Durch Behandlung des Glühproduktes mit Säuren geht das Eisen in Lösung und wird durch Filtration von der Kohle getrennt.

Bei Anwesenheit von Ferro- oder Ferricyanverbindungen läßt sich das Eisen nicht einmal mit Schwefelammonium abscheiden; wir müssen die Verbindung vollständig zerstören, bevor es gelingt, das Eisen nach den üblichen Methoden nachzuweisen.

Dies geschieht: *a*) durch Glühen, *b*) durch Schmelzen mit Pottasche oder Soda, oder *c*) durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure.

a) Zerstörung durch Glühen.

Die Ferrocyanverbindungen zerfallen unter Stickstoffentwicklung in Cyankalium und Eisenkarbid:

$$[Fe(CN)_6]K_4 = 4\,KCN + FeC_2 + N_2$$

Die Ferricyanverbindungen hinterlassen ebenfalls Cyankalium und Eisenkarbid, entwickeln aber außer Stickstoff noch Dicyan:

$$2\,[Fe(CN)_6]K_3 = 6\,KCN + 2\,FeC_2 + (CN)_2 + 2\,N_2$$

Man behandelt den Glührückstand zunächst mit Wasser, wodurch das Cyankalium in Lösung geht, unter Hinterlassung des Eisenkarbids, das nach der Filtration mit Salzsäure behandelt wird. Es löst sich unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen und Abscheidung von Kohlenstoff zu Ferrochlorid.

Obige Zersetzungen kann man sich wie folgt vorstellen:

Beim Erhitzen des Ferrocyankaliums zerfällt dieses zunächst in Cyankalium und Ferrocyanid und letzteres durch weiteres Erhitzen in Stickstoff und Eisenkarbid:

$$[Fe(CN)_6]K_4 = 4\,K(CN) + Fe(CN)_2$$
$$Fe(CN)_2 = FeC_2 + N_2$$

Das Ferricyankalium zerfällt in Cyankalium und das ganz unbeständige Ferricyanid, welches unter Abspaltung von Cyan in Ferrocyanid übergeht, um beim weiteren Erhitzen in Eisenkarbid und Stickstoff zersetzt zu werden:

$$[Fe(CN)_6]K_3 = 3\,K(CN) + Fe(CN)_3$$
$$Fe(CN)_3 = Fe(CN)_2 + (CN)$$
$$Fe(CN)_2 = FeC_2 + N_2$$

b) Zerstörung durch Schmelzen mit Pottasche.

Man mischt die Substanz mit der gleichen Menge Pottasche und erhitzt im Porzellantiegel bis zum ruhigen Schmelzen. Hiebei erhält man ein Gemisch von wasserlöslichem Kaliumcyanid und Kaliumcyanat neben metallischem Eisen:

$$[Fe(CN)_6]K_4 + K_2CO_3 = 5\,KCN + KCNO + CO_2 + Fe$$

Man laugt daher die Schmelze mit Wasser aus und löst das zurückbleibende Eisen in Salzsäure.

c) Zerstörung durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure werden nicht nur die Ferro- und Ferriverbindungen zersetzt, sondern alle komplexen Cyanverbindungen. Hiebei gehen die vorhandenen Metalle in Sulfate, der Stickstoff des Cyans in Ammoniumsulfat über, während der Kohlenstoff des Cyans als Kohlenoxyd entweicht:

$$[Fe(CN)_6]K_4 + 6\,H_2SO_4 + 6\,H_2O =$$
$$= 2\,K_2SO_4 + FeSO_4 + 3\,(NH_4)_2SO_4 + 6\,CO$$
$$2\,[Fe(CN)_6]K_3 + 12\,H_2SO_4 + 12\,H_2O =$$
$$= 3\,K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 6\,(NH_4)_2SO_4 + 12\,CO$$

Das Abrauchen führt man am besten in einem schräg liegenden Platintiegel aus, indem man nur den Deckel erhitzt, und zwar so lange, als noch Schwefelsäuredämpfe entweichen. Den Rückstand, der aus Alkalisulfat und Ferro- oder Ferrisulfat, im wasserfreien Zustande, besteht, behandelt man mit etwas konzentrierter Salzsäure, erwärmt und fügt nach und nach Wasser hinzu. Auf diese Weise bringt man die Sulfate leicht in Lösung, was durch Wasser allein nur sehr schwer gelingt.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird, bei schwacher Sättigung, in der Oxydationsflamme in der Hitze gelb, in der Kälte farblos und in der Reduktionsflamme schwach grünlich. Bei starker Sättigung wird die Perle in der Oxydationsflamme in der Hitze braun, in der Kälte gelb und in der Reduktionsflamme flaschengrün.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, hinterlassen alle Eisenverbindungen graue Flitter von metallischem Eisen, die man meistens nicht sieht, aber leicht mittels eines Magneten von der Kohle trennen kann. Viel eleganter und sicherer läßt sich das metallische Eisen durch Erhitzen der Probe, wie in der Einleitung angegeben (Seite 29), am Kohlensodastäbchen erhalten.

Uran = U. At.-Gew. = 239·4.

Sp. Gew. = 18·33. F. P. = 1500° C.

Vorkommen. Das wichtigste Vorkommnis ist das Uranpecherz (U_3O_8), ferner findet sich das Uran in einigen seltenen Mineralien, wie Uranit [$(UO_2)_2CuP_2O_8 + 8\,H_2O$], Samarskit (ein Niobat von Eisen, Yttrium, Cer und Erbium mit wechselnden Uranmengen), Liebigit [$U(CO_3)_2$, $2\,CaCO_3 + 10\,H_2O$] und Carnotit.[1])

Klaproth zeigte 1789, daß im Mineral Uranpecherz ein neues Metall enthalten sei, das er Uran nannte. Durch Erhitzen des Oxyds mit Reduktionsmitteln erhielt er einen braunen bis kupferroten Körper, den er für das Metall hielt, weil er sich in der Tat wie ein Metall verhielt; er löste sich in Säuren an der Luft unter Bildung von gelbgrünen fluoreszierenden Salzen.

Erst 1842 zeigte Péligot, daß dieser rotbraune Körper nicht das Metall, sondern das Dioxyd des Urans sei. Das sechswertige Metall erhielt Péligot durch Reduktion des Tetrachlorids mittels Natrium als graues Pulver.

Bei Luftabschluß löst sich das Urandioxyd (Uranyl) in starken Säuren unter Bildung von Uranosalzen:

---

[1]) Vgl. Vanadin.

$$UO_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + UCl_4$$
$$UO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + U(SO_4)_2$$

Die Uranosalze sind äußerst unbeständig und gehen an der Luft rasch in Uranylsalze über:

$$UCl_4 + O + H_2O = UO_2\begin{matrix}/Cl\\ \backslash Cl\end{matrix} + 2\,HCl$$
$$U(SO_4)_2 + O + H_2O = UO_2SO_4 + H_2SO_4$$

Wir werden hier nur die Reaktionen der Uranylsalze besprechen. Die Uranoverbindungen sind für die quantitative Bestimmung von Uran wichtig und werden daher später genauer besprochen werden.

Außer dem Uranyl (Urandioxyd UO_2), bildet das Uran noch ein Trioxyd UO_3, das als Uranyloxyd (UO_2O) angesehen werden kann. Es löst sich in Säuren unter Bildung von Uranylsalzen:

$$UO_2O + 2\,HCl = UO_2\begin{matrix}/Cl\\ \backslash Cl\end{matrix} + H_2O$$
$$UO_2O + H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O$$

Durch Glühen der Uranoxyde an der Luft erhält man dunkelgrünes Uranouranyloxyd U_3O_8 ($2\,UO_3$, UO_2), das bei Luftabschluß sich in starken Säuren löst unter Bildung von Urano- und Uranylsalzen:

$$(2\,UO_3,\ UO_2) + 4\,H_2SO_4 = 2\,UO_2SO_4 + U(SO_4)_2 + 4\,H_2O$$

Durch Lösen in Königswasser erhält man nur Uranylsalze:

$$3\,U_3O_8 + 18\,HCl + 2\,HNO_3 = 9\,UO_2Cl_2 + 2\,NO + 10\,H_2O$$

Die Uranylverbindungen sind alle gefärbt: gelb oder gelbgrün. Die meisten sind in Wasser löslich; unlöslich sind die Oxyde, das Sulfid, die Phosphate und die Uranate. In Mineralsäuren sind sie alle löslich, ausgenommen das Uranylferrocyanid.

Reaktionen der Uranylverbindungen auf nassem Wege.

1. **Kaliumhydroxyd** fällt amorphes gelbes Kaliumuranat. Die Reaktion verläuft in drei Phasen:

zunächst entsteht das Uranylhydroxyd:

$$UO_2\begin{matrix}/Cl\\ \backslash Cl\end{matrix} + \begin{matrix}KOH\\ KOH\end{matrix} = 2\,KCl + UO_2\begin{matrix}/OH\\ \backslash OH\end{matrix}$$

das sofort Wasser abspaltet und in die Uransäure übergeht:

$$\begin{matrix} \diagup OH \\ UO_2 \\ \diagdown OH \\ \\ \diagup OH \\ UO_2 \\ \diagdown OH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} UO_2 - OH \\ \rangle\, O \\ UO_2 - OH \end{matrix}$$

die durch mehr Kalilauge das Kaliumuranat bildet:

$$\begin{matrix} UO_2 - OH \\ \rangle\, O \\ UO_2 - OH \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ \\ HOK \end{matrix} = 2\,H_2O + \begin{matrix} UO_2 - OK \\ \rangle\, O \\ UO_2 - OK \end{matrix}$$

2. **Ammoniak** fällt gelbes amorphes Ammoniumuranat:

$$2\begin{matrix} \diagup NO_3 \\ UO_2 \\ \diagdown NO_3 \end{matrix} + 6\,NH_4OH = 4\,(NH_4)NO_3 + 3\,H_2O + \begin{matrix} UO_2 - ONH_4 \\ >\, O \\ UO_2 - ONH_4 \end{matrix}$$

Die Alkaliuranate sind in Alkalikarbonaten, besonders leicht in Ammoniumkarbonat löslich, unter Bildung von komplexen Salzen:

$$\begin{matrix} UO_2 - ONH_4 \\ >\, O \\ UO_2 - ONH_4 \end{matrix} + 6\,(NH_4)_2CO_3 + 3\,H_2O =$$
$$= 2\,[UO_2(CO_3)_3]\,(NH_4)_4 + 6\,NH_4OH$$

Ammoniak fällt daher bei Anwesenheit von genügendem Alkalikarbonat das Uran nicht aus.[1]) Ebenso verhindert Weinsäure, Zitronensäure etc., wie bei Eisen, Aluminium und Chrom die Fällung mit Ammoniak und ätzenden Alkalien.

3. **Natriumkarbonat** erzeugt in konzentrierten Lösungen eine orangegelbe Färbung von Uranylnatriumkarbonat:

$$UO_2(NO_3)_2 + 3\,Na_2CO_3 = 2\,NaNO_3 + [UO_2(CO_3)_3]\,Na_4$$

Das Uranylnatriumkarbonat ist in viel Wasser löslich; aus verdünnten Lösungen entsteht daher keine Fällung. Noch leichter als in Wasser ist das Uranylnatriumkarbonat in Alkalikarbonaten, besonders leicht in Alkalibikarbonatlösungen löslich. Natronlauge fällt aus diesen Lösungen Uranat, Ammoniak aber nicht.

4. **Baryumkarbonat** fällt in der Kälte alles Uran aus, wahrscheinlich als Uranylbaryumkarbonat:

$$UO_2(NO_3)_2 + 3\,BaCO_3 = Ba(NO_3)_2 + [UO_2(CO_3)_3]Ba_2$$

---

[1]) Durch längeres Kochen der Lösung eines Uranylsalzes in Ammonkarbonat, scheidet sich das Uran als gelbes Ammoniumuranat aus.

5. **Schwefelammonium** fällt braunes Uranylsulfid:

$$UO_2(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = 2\,NH_4NO_3 + UO_2S$$

löslich in verdünnten Säuren und in Ammonkarbonat:

$$UO_2S + 3\,(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2S + [UO_2(CO_3)_3](NH_4)_4$$

Schwefelammonium fällt daher aus Uranylsalzlösungen bei Gegenwart von Ammonkarbonat kein Uranylsulfid.

6. **Natriumphosphat** fällt gelblichweißes Uranylphosphat:

$$PO_4\begin{matrix}-Na\\-Na\\-H\end{matrix} + \begin{matrix}NO_3\\ \\NO_3\end{matrix}\Big\rangle UO_2 = 2\,NaNO_3 + PO_4\begin{matrix}\diagup UO_2\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Bei Gegenwart von Ammonacetat fällt Uranylammoniumphosphat:

$$PO_4\begin{matrix}\diagup Na\\-Na\\\diagdown H\end{matrix} + \begin{matrix}NO_3\\NO_3\end{matrix}\Big\rangle UO_2 + \begin{matrix}CH_3\\|\\COONH_4\end{matrix} =$$

$$= 2\,NaNO_3 + \begin{matrix}CH_3\\|\\COOH\end{matrix} + PO_4\begin{matrix}=UO_2\\-NH_4\end{matrix}$$

Beide Niederschläge sind in Essigsäure unlöslich, löslich dagegen in Mineralsäuren.

7. **Ferrocyankalium** $[Fe(CN)_6]K_4$ erzeugt einen braunen Niederschlag, in sehr verdünnten Lösungen eine braunrote Färbung:

$$[Fe(CN)_6]\begin{matrix}\diagup K\\-K\\-K\\\diagdown K\end{matrix} + \begin{matrix}NO_3\\NO_3\end{matrix}\Big\rangle UO_2 = [Fe(CN)_6]\begin{matrix}\diagup UO_2\\-K\\\diagdown K\end{matrix} + 2\,KNO_3$$

oder bei Einwirkung von zwei Molekeln Uranylsalz:

$$[Fe(CN)_6]\begin{matrix}\diagup K\\-K\\-K\\\diagdown K\end{matrix} + \begin{matrix}NO_3\\NO_3\\NO_3\\NO_3\end{matrix}\begin{matrix}\rangle UO_2\\ \\\rangle UO_2\end{matrix} = 4\,KNO_3 + [Fe(CN)_6]\begin{matrix}=UO_2\\=UO_2\end{matrix}$$

Durch Kalilauge wird der braunrote Niederschlag gelb, unter Bildung von Kaliumuranat:

$$[Fe(CN)_6](UO_2)_2 + 6\,KOH = [Fe(CN)_6]K_4 + 3\,H_2O + K_2U_2O_7$$

(Unterschied von Kupferferrocyanid vgl. Kupfer.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- und Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme gelb, in der Reduktionsflamme grün gefärbt.

Titan = Ti. At.-Gew. = 48·13.

Sp. Gew. = 4·87.

Vorkommen. Das Titan kommt in der Natur am häufigsten als Titandioxyd vor, und zwar als Rutil (tetragonal), Anatas (tetragonal) und Brookit (rhombisch). Ferner findet es sich in den Mineralien: Perowskit (TiO_3Ca), Titanit oder Sphen ($CaSiTiO_5$) und als Ilmenit ($FeTiO_3$) in vielen kristallinischen Gesteinen.

Das metallische Titan ist ein graues, dem Eisen ähnliches Metall, das, an der Luft erhitzt, mit starkem Glanz zu weißem Titanoxyd verbrennt. Es sind folgende Oxyde des Titans bekannt:

$$Ti_2O_2,\ Ti_2O_3,\ TiO_2,\ TiO_3$$

Die Oxyde Ti_2O_2 und Ti_2O_3 bilden Salze, welche violett gefärbt sind und leicht durch Oxydationsmittel in TiO_2-Derivate übergehen. Das wichtigste Oxyd ist das Titandioxyd, welches bald die Rolle eines Basen-, bald die eines Säureanhydrids spielt. Das in der Natur vorkommende Titandioxyd (Rutil etc.) ist in keiner Säure löslich. Um es in Lösung zu bringen, schmilzt man es mit Kaliumpyrosulfat, wobei es in Titansulfat verwandelt wird:

$$TiO_2 + 2\,K_2S_2O_7 = Ti(SO_4)_2 + 2\,K_2SO_4$$

Die Schmelze löst sich leicht in kaltem (nicht in heißem) Wasser auf.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Titansulfat oder eine Auflösung von Titanhydrat in Salzsäure.

1. **Kalilauge** fällt in der Kälte weiße, gallertartige Orthotitansäure:

$$Ti(SO_4)_2 + 4\,KOH = 2\,K_2SO_4 + Ti\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$$

fast unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Mineralsäuren.

Geschieht die Fällung durch Kalilauge in der Hitze, so fällt das Titan als Metatitansäure, $Ti\begin{matrix} O \\ OH \\ OH \end{matrix}$ aus:

$$Ti(SO_4)_2 + 4\,KOH = 2\,K_2SO_4 + H_2O + Ti\begin{matrix} O \\ OH \\ OH \end{matrix}$$

die sich in verdünnten Säuren sehr schwer löst. Durch lange Digestion mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure geht sie allmählich in Lösung. Durch Glühen der beiden Titansäuren erhält man das Anhydrid, TiO_2, das in konzentrierter Salzsäure nur wenig löslich ist, dagegen leicht in heißer, konzentrierter Schwefelsäure.

2. **Ammoniak, Ammonsulfid** und **Baryumkarbonat** fällen in der Kälte, wie Kalilauge, in Säuren leicht lösliche Orthotitansäure, in der Wärme schwer lösliche Metatitansäure:

$$TiCl_4 + 4\,NH_4OH = 4\,NH_4Cl + Ti(OH)_4$$
$$TiCl_4 + 2\,(NH_4)_2S + 4\,H_2O = 4\,NH_4Cl + 2\,H_2S + Ti(OH)_4$$
$$TiCl_4 + 2\,BaCO_3 + 2\,H_2O = 2\,BaCl_2 + 2\,CO_2 + Ti(OH)_4$$

3. **Alkaliacetate** fällen bei Siedehitze alles Titan als Metatitansäure quantitativ aus:

$$TiCl_4 + 4\,NaC_2H_3O_2 + 3\,H_2O = 4\,NaCl + 4\,HC_2H_3O_2 + Ti\begin{matrix}//O\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

Es bildet sich hiebei jedenfalls zuerst das Titanacetat, das durch Wasser vollständig hydrolytisch gespalten wird.

4. **Wasser.** Nicht nur wird das Titanacetat durch Wasser hydrolytisch gespalten, sondern alle Titansalze. Man macht hievon Gebrauch, um Titan von Aluminium, Eisen, Chrom etc. zu trennen, indem man die Oxyde dieser Metalle mit Kaliumpyrosulfat aufschließt, die erhaltene Schmelze in kaltem Wasser löst[1]) und zum Sieden erhitzt. Es fällt alles Titan als körnige, leicht zu filtrierende Metatitansäure aus, während die übrigen Metalle als Sulfate in Lösung bleiben.

$$Ti(SO_4)_2 + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2SO_4 + Ti\begin{matrix}//O\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

Da diese Reaktion, wie alle hydrolytischen Spaltungen, eine umkehrbare ist, so ergibt sich von selbst die beste Verfahrungsweise: Man muß die freie Säure möglichst abstumpfen, viel Wasser und hohe Temperatur anwenden.

Will man aus einer schwefelsauren Lösung die Titansäure nach dieser Methode abscheiden, so versetzt man sie in der Kälte mit Soda, bis eine geringe Fällung von $Ti(OH)_4$ bleibend auftritt, fügt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis der Niederschlag sich eben wieder löst, verdünnt reichlich mit Wasser (auf 0·1 *gr* TiO_2 sollten 300—500 *ccm* Wasser angewendet werden) und erhitzt $^1/_2$ Stunde zum Sieden. Die so erhaltene körnige Metatitansäure

[1]) Leitet man einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, um sie in stetiger Bewegung zu halten, so erfolgt die Lösung der Schmelze ungleich rascher.

läßt
entl
ein
dün

We
die

nis
Ma
Gl
Sei
und

bra

bal

Me

Ti

lösl

sch
färb
wes
TiC
um
sä u
Titr

saur
von

pero

Tabelle I. **Trennung von Eisen, Aluminium, Chrom und Uran.**

Es sei eine Lösung der Chloride vorhanden. Man versetzt die Lösung in einer Porzellanschale mit Natron- oder Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion, erhitzt zum Kochen, verdünnt mit heißem Wasser, setzt das Kochen 2—3 Minuten fort und filtriert heiß:

Niederschlag.

Der Niederschlag enthält: $Fe(OH)_3$ — $Cr(OH)_3$ — $Na_2U_2O_7$.

Man wäscht viermal mit heißem Wasser und löst dann in möglichst wenig Salzsäure, versetzt mit überschüssigen Ammonkarbonat, erwärmt bis zum beginnenden Sieden und filtriert.

Niederschlag.

Der Niederschlag enthält nun $Fe(OH)_3$ und $Cr(OH)_3$.

Prüfung auf Eisen: Man löst eine kleine Probe des Niederschlages in einigen Tropfen Salzsäure, verdünnt mit Wasser und fügt einen Tropfen Ferrocyankalium hinzu; eine dunkelblaue Fällung von Berlinerblau zeigt die Anwesenheit des Eisens an.

Prüfung auf Chrom: Man mischt eine zweite Probe des Niederschlages mit etwas Soda und Salpeter, bringt den Brei in eine Platinspirale und schmilzt in dem oberen Oxydationsraum der nicht leuchtenden Gasflamme. Nach dem Erkalten zerdrückt man die Schmelze auf einem Porzellanteller mit einem Glasstab, löst in Wasser, säuert mit Essigsäure an und fügt einen Tropfen Silbernitrat hinzu; eine rote Fällung von Silberchromat zeigt die Anwesenheit des **Chroms** an.

Lösung.

Die Lösung enthält:

$[UO_2\ (CO_3)_3]\ (NH_4)_4$

Man säuert mit Salzsäure an und fügt Ferrocyankalium hinzu; eine braune Fällung oder Färbung zeigt **Uran** an.

Lösung.

Die Lösung enthält $Al(ONa)_3$.

Man versetzt tropfenweise mit Salzsäure, wobei die Lösung, sobald genug Salzsäure hinzugefügt worden ist, sich trübt, indem Aluminiumhydroxyd gefällt wird.

$$Al(ONa)_3 + 3\,HCl = 3\,NaCl + Al(OH)_3.$$

Man fährt fort mit dem Zusatz der Salzsäure, bis der Niederschlag sich löst. Zu der klar gewordenen Lösung setzt man Ammoniak, kocht und filtriert das nun gefällte Aluminiumhydroxyd (weiße gallertartige Fällung) ab und erhitzt eine kleine Probe mit Kobaltnitrat wie auf Seite 80 angegeben. Thénardsblau zeigt die Gegenwart von **Aluminium** an.

läßt sich leicht filtrieren, solange die Lösung etwas freie Säure enthält. Beim Auswaschen mit reinem Wasser erhält man stets ein trübes Filtrat, daher muß dem Waschwasser immer etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt werden.

Bei der Abscheidung der Titansäure in der soeben geschilderten Weise beobachtet man am Boden des Gefäßes schillernde Farben, die sehr charakteristisch für Titansäure sind.

Anwesenheit von Weinsäure, Zitronensäure und anderen organischen Oxyverbindungen verhindert die oben erwähnten Reaktionen. Man muß in diesem Falle die organische Substanz entweder durch Glühen oder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (siehe Seite 79 und 125) zerstören, das Titandioxyd in Schwefelsäure lösen und dann nach einer der obigen Methoden abscheiden.

5. **Ferrocyankalium** erzeugt aus schwach sauren Lösungen eine braune Fällung.

6. **Tannin** erzeugt eine voluminöse, bräunliche Fällung, die bald orangefarben wird.

7. **Natriumthiosulfat** fällt in der Hitze alles Titan als körnige Metatitansäure:

$$TiCl_4 + 2\,Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O = 4\,NaCl + 2\,S + 2\,H_2SO_3 + Ti\begin{matrix} /\!/O \\ -OH \\ -OH \end{matrix}$$

8. **Natriumphosphat** fällt basisches Titanphosphat:

$$TiCl_4 + 3\,Na_2HPO_4 + H_2O =$$
$$= 4\,NaCl + 2\,NaH_2PO_4 + PO_4TiOH$$

löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

9. **Wasserstoffperoxyd.** Versetzt man eine neutrale oder schwachsaure Lösung von Titansulfat mit Wasserstoffperoxyd, so färbt sie sich orangerot, und im Falle nur wenig Titan anwesend ist, hellgelb. Diese Reaktion, die auf der Bildung von TiO_3 beruht, ist sehr empfindlich und eignet sich vortrefflich, um Spuren von Titan in Gesteinen nachzuweisen.[1]) Vanadinsäure verhält sich Wasserstoffperoxyd gegenüber ähnlich dem Titandioxyd.

10. **Zink** oder **Zinn** erzeugt in saurer, am besten in salzsaurer Lösung eine violette Farbe, herrührend von der Bildung von Ti_2Cl_6:

$$2\,TiCl_4 + H_2 = 2\,HCl + Ti_2Cl_6$$

[1]) Nach Al. Lehner lassen sich noch $^5/_{1000}$ *mgr* TiO_2 mit Wasserstoffperoxyd nachweisen.

Durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure werden die vierwertigen Titanverbindungen nicht reduziert.

11. Das Fluorid wird durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen quantitativ in Dioxyd verwandelt (Unterschied von Kieselsäure):

$$TiF_4 + 2\,H_2SO_4 = 4\,HF + 2\,SO_3 + TiO_2$$

Reaktionen auf trockenem Wege.

Titanverbindungen färben die Borax- oder Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme nicht; nach längerem Erhitzen in der Reduktionsflamme erscheint die noch heiße Perle gelb und wird beim Erkalten violett. Durch Zusatz von etwas Zinn tritt die violette Färbung rascher auf. Zusatz von Eisen erzeugt eine braune bis rote Perle.

Durch Schmelzen der Titansäure mit Natriumkarbonat erhält man Natriummetatitanat, das in kaltem Wasser nicht löslich ist, dagegen leicht in Säuren. Durch heißes Wasser wird das Natriumsalz zersetzt, unter Abspaltung von Metatitansäure, die in verdünnten Säuren sehr schwer löslich ist.

Mangan = Mn. At.-Gew. = 55·09.

Sp. Gew. = ca. 8·0. F. P. = ca. 1900° C.[1])

Anant.
1) Mn_3O_4
2) Mn_2O_7
3) MnS
4) $MnSO_4$

Vorkommen. Die wichtigsten Manganmineralien sind: Pyrolusit (Braunstein) (MnO_2), rhombisch. Polianit (MnO_2), tetragonal kristallisierendes Mangandioxyd, isomorph dem Zinnstein und dem Rutil. — Braunit (Mn_2O_3), tetragonal. — Manganit $Mn{=}O{-}OH$, rhombisch, isomorph dem Göthit und Diaspor. — Hausmannit (Mn_3O_4), tetragonal. — Manganspat ($MnCO_3$), hexagonal, isomorph dem Calcit etc.

Das Mangan ist ein steter Begleiter des Eisens; wir finden es daher in verschiedenen Mengen in fast allen Eisenerzen.

Es ist ein grauweißes Metall, das schwerer schmelzbar ist als Platin? Es wird leicht an feuchter Luft oxydiert und von verdünnten Säuren, sogar von der Essigsäure angegriffen.

Das Mangan bildet folgende Oxyde:

$$MnO,\ Mn_2O_3,\ Mn_3O_4,\ MnO_2,\ [MnO_3],\ Mn_2O_7$$

Durch Lösen dieser Oxyde in Salzsäure in der Kälte erhält man in allen Fällen, außer bei **MnO**, eine dunkelgrünbraune Lösung, die sich beim Erwärmen unter Chlorentwicklung entfärbt, besonders nach einigem Verdünnen mit Wasser. Die Lösung enthält zweiwertiges Manganosalz.

[1]) Nach Heräus, Z. f. elektr. Ch. 8 schmilzt Mangan bei 1245° C.

$$MnO + 2\,HCl = H_2O + MnCl_2$$
$$Mn_2O_3 + 6\,HCl = 3\,H_2O + 2\,MnCl_2 + Cl_2$$
$$Mn_3O_4 + 8\,HCl = 4\,H_2O + 3\,MnCl_2 + Cl_2$$
$$MnO_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + MnCl_2 + Cl_2$$
$$Mn_2O_7 + 14\,HCl = 7\,H_2O + 2\,MnCl_2 + 5\,Cl_2$$

In der Kälte bilden sich sehr unbeständige höhere Manganchloride, die beim schwachen Erwärmen Chlor abspalten und Manganosalz liefern.[1])

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich in der Wärme alle Oxyde des Mangans, unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung von Manganosulfat. Eine Ausnahme macht MnO, das sich löst, ohne Sauerstoff zu entwickeln.

$$MnO + H_2SO_4 = H_2O + MnSO_4$$
$$2\,Mn_2O_3 + 4\,H_2SO_4 = 4\,H_2O + 4\,MnSO_4 + O_2$$
$$2\,Mn_3O_4 + 6\,H_2SO_4 = 6\,H_2O + 6\,MnSO_4 + O_2$$
$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + 2\,MnSO_4 + O_2$$

Sehr interessant ist das Verhalten der höheren Oxyde MnO_2, Mn_2O_3 und Mn_3O_4 zu kochender verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure. Das $\mathbf{MnO_2}$ wird gar nicht von der verdünnten Säure angegriffen, das $\mathbf{Mn_2O_3}$ gibt die Hälfte seines Mangans an die Säure ab, während die andere Hälfte als braunes Mangandioxydhydrat $Mn{=}O{<}^{OH}_{OH}$ ungelöst zurückbleibt. Das $\mathbf{Mn_3O_4}$ endlich gibt an die Säure $^2/_3$ seines Mangans ab und hinterläßt ebenfalls braunes Mangandioxydhydrat.

Es scheidet sich das $\mathbf{Mn{=}O{<}^{OH}_{OH}}$ ganz so ab, wie Kieselsäure aus einem Silikat auf Zusatz einer starken Säure:

$$Si{=}O_2{>}Ca + 2\,HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + Si{=}O{<}^{OH}_{OH}$$

Das Mangandioxydhydrat verhält sich in der Tat in den meisten Fällen genau wie eine Säure; die Oxyde $\mathbf{Mn_2O_3}$ und $\mathbf{Mn_3O_4}$ verhalten sich wie Manganosalze dieser Säure und müssen daher als Manganite aufgefaßt werden.[2])

---

[1]) Neumann hat das $[MnCl_5]\,(NH_4)_2$ isoliert: Monatshefte 1894, p. 492.

[2]) Das MnO_2 und Mn_2O_3 können auch die Rolle von Basenanhydriden spielen, indem sie mit Schwefelsäure Sulfate bilden, z. B. $Mn(SO_4)_2$, $Mn_2(SO_4)_3$ (Ch. Zentralbl. 1905 II, S. 1398). Beide Salze werden durch Wasser zersetzt unter Abscheidung von manganiger Säure und Manganomanganit; ebenso ist ein Kaliummangan- und ein Ammoniummanganalaun bekannt.

So ist das $\mathbf{Mn_2O_3}$ als Manganomanganit: $Mn{=}O{>}^{O}_{O}{>}Mn$ aufzufassen, also von ganz analoger Zusammensetzung wie das Manganokarbonat $C{=}O{>}^{O}_{O}{>}Mn$ und Manganosilikat (Penwittit) $Si{=}O{>}^{O}_{O}{>}Mn + 2\,H_2O$.

Durch diese Auffassung ist es verständlich, daß $\mathbf{Mn_2O_3}$ an verdünnte Salpetersäure die Hälfte seines Mangans abgibt, unter Abscheidung der manganigen Säure:

$$Mn{=}O{>}^{O}_{O}{>}Mn + 2\,HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + Mn{=}O{<}^{OH}_{OH}$$

$$C{=}O{>}^{O}_{O}{>}Mn + 2\,HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + C{=}O{<}^{OH}_{OH}\quad [H_2O + CO_2]$$

$$Si{=}O{>}^{O}_{O}{>}Mn + 2\,HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + Si{=}O{<}^{OH}_{OH}$$

Das $\mathbf{Mn_3O_4}$, welches an Salpetersäure $^2/_3$ seines Mangans abgibt, muß als Derivat der orthomanganigen Säure $Mn{<}^{OH}_{OH}{<}^{OH}_{OH}$ aufgefaßt werden: $Mn{<}^{O}_{O}{>}Mn{<}^{O}_{O}{>}Mn$

Durch Behandeln mit Salpetersäure wird zunächst die unbeständige Orthosäure abgeschieden, welche unter Abspaltung von Wasser in die metamanganige Säure übergeht:

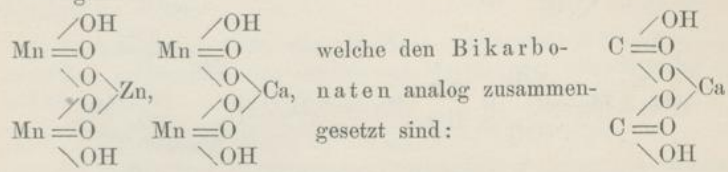
$$Mn{<}^{O}_{O}{>}Mn{<}^{O}_{O}{>}Mn + 4\,HNO_3 = 2\,Mn(NO_3)_2 + Mn{<}^{OH}_{OH}{<}^{OH}_{OH}$$

$$Mn{<}^{OH}_{OH}{<}^{OH}_{OH} = H_2O + Mn{=}O{<}^{OH}_{OH}$$

Das MnO_2 steht zum H_2MnO_3 in demselben Verhältnis, wie CO_2 zu H_2CO_3, wie SiO_2 zu H_2SiO_3 und wie SnO_2 zu H_2SnO_3; es verhält sich also das MnO_2 ganz wie ein Säureanhydrid, ist zudem isomorph dem Zinnstein (SnO_2), kristallisiert als Polianit (MnO_2), wie der Zinnstein, tetragonal.

Wie das SnO_2 (siehe dieses) verhält sich das Mangandioxyd bald als Säure-, bald als Basenanhydrid, indem es wahrscheinlich ein Chlorid $MnCl_4$ bildet. Behandelt man nämlich MnO_2 mit kalter konzentrierter Salzsäure, so löst es sich mit braungrüner Farbe unter Bildung von Mangantetrachlorid, welches in Äther mit grüner Farbe löslich ist. Schüttelt man daher die Lösung mit Äther aus, so färbt sich die oben aufschwimmende Ätherschicht grün.

Man kennt nicht nur Manganomanganite, sondern eine ganze Reihe anderer Manganite. Einige derselben spielen in der analytischen Chemie eine sehr wichtige Rolle; so das Zink- und Calciumbimanganit:



welche den Bikarbonaten analog zusammengesetzt sind:

Sie finden in der maßanalytischen Bestimmung des Mangans eine verbreitete Anwendung. (Siehe diese, Band II.)

Sehr wichtig sind die Manganite, speziell das Calciumbimanganit, für die Technik. So beruht die Erzeugung des Weldonschlammes auf der Bildung des Calciumbimanganites.

Das Manganooxyd, **MnO**, ist das einzige Oxyd des Mangans, das sich in allen Fällen wie ein Basenanhydrid verhält. Durch Lösen dieses Oxyds in Säuren erhält man glatt die Manganosalze, in welchen das Mangan als zweiwertiges Element auftritt. Das auf Seite 114 in Klammer aufgeführte Oxyd $\mathbf{MnO_3}$ ist nicht isoliert worden, es sind aber Salze (Manganate R_2MnO_4, Seite 122), die sich davon ableiten, bekannt. Das $\mathbf{Mn_2O_7}$, von welchem sich die Permanganate ($RMnO_4$) ableiten, ist ein ausgesprochenes Säureanhydrid.

Beim Studium der Manganreaktionen werden wir zunächst die der Manganoverbindungen, dann die der Manganate und Permanganate betrachten.

A. Die Manganoverbindungen.

Die Manganosalze sind im kristallisierten Zustande sowie in Lösungen schwachrosa gefärbt, im wasserfreien Zustande meist weiß; nur das Sulfid ist gefärbt.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kali- oder Natronlauge** fällt weißes Manganohydroxyd:

$$MnCl_2 + 2\,KOH = 2\,KCl + Mn(OH)_2$$

das an der Luft rasch braun wird, unter Bildung von Manganomanganiten.

Zunächst wird ein Teil des Manganohydrats durch Luftsauerstoff zu manganiger Säure oxydiert:

$$Mn\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + O = Mn\begin{matrix}/OH\\=O\\\backslash OH\end{matrix}$$

welche, da sie mit der Base, Manganohydrat, in Berührung kommt, sofort mit derselben Salzbildung eingeht, unter Erzeugung von Manganiten:

$$Mn\begin{matrix}/OH\\=O\\\backslash OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\rangle Mn = 2\,H_2O + Mn\begin{matrix}/O\\=O\\\backslash O\end{matrix}\rangle Mn$$

$$\text{oder } 2\,Mn\begin{matrix}/OH\\=O\\\backslash OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\rangle Mn = 2\,H_2O + \begin{matrix}Mn\begin{matrix}/OH\\=O\\\backslash O\end{matrix}\\Mn\begin{matrix}/O\\=O\\\backslash OH\end{matrix}\end{matrix}\rangle Mn$$

Diese Oxydation verläuft an der Luft nur allmählich, momentan dagegen bei Gegenwart von Chlor, Brom, Hypochloriten, Wasserstoffperoxyd etc.

$$Mn\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2\,NaOH + Cl_2 = 2\,NaCl + H_2O + Mn\begin{matrix}/OH\\=O\\\backslash OH\end{matrix}$$

$$Mn\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + NaOCl = NaCl + Mn\begin{matrix}/OH\\=O\\\backslash OH\end{matrix}$$

$$Mn\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + H_2O_2 = H_2O + Mn\begin{matrix}/OH\\=O\\\backslash OH\end{matrix}$$

Die Bildung von Manganiten hat, wie bereits Seite 117 erwähnt, eine wichtige technische Bedeutung für die Erzeugung des Weldonschlammes. (Regeneration des Braunsteines.)

Die bei der Bereitung des Chlors aus natürlichem Braunstein und Salzsäure erhaltenen Rückstände, der Hauptmasse nach bestehend aus Manganochlorid, werden mit Kalk gefällt, wobei Manganohydrat entsteht. Das Gemisch von Manganohydrat mit Kalk setzt man der Einwirkung der Luft aus, wobei manganige Säure entsteht, die sich aber mit dem Kalk, als der stärkeren Base, unter Bildung von

Calciummanganit verbindet, so daß schließlich alles Mangan zu manganiger Säure oxydiert wird:

$$2\,Mn{=}O{<}^{OH}_{OH} + {}^{HO}_{HO}{>}Ca = {}^{Mn{=}O{<}^{OH}}_{Mn{=}O{<}^{OH}}{>}^{O}_{O}{>}Ca + 2\,H_2O$$

und man beim Behandeln des richtig erzeugten Schlammes mit Salzsäure dieselbe Chlormenge erhält, wie aus dem ursprünglich verwendeten Braunstein:

$$2\,MnO_2 + 8\,HCl = 4\,H_2O + 2\,MnCl_2 + 2\,Cl_2$$
$$Mn_2O_6CaH_2 + 10\,HCl = 6\,H_2O + 2\,MnCl_2 + CaCl_2 + 2\,Cl_2$$

Freilich bedarf man hiezu etwas mehr Salzsäure, weil ein Teil derselben dazu dient, die manganige Säure aus dem Manganit in Freiheit zu setzen.

2. **Ammoniak** fällt, wie bei Magnesium- und Ferrosalzen aus neutraler, ammonsalzfreier Lösung das Mangan nur unvollständig als weißes Hydrat:

$$MnCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

Ist genügend Chlorammonium vorhanden, so erzeugt Ammoniak keine Fällung. In der Lösung befindet sich das Mangan größtenteils als Manganochlorid, aber auch in sehr geringer Menge als Manganhydroxyd (entsprechend dessen Löslichkeit). Beim Stehen an der Luft geht das gelöste Manganhydroxyd in die sehr schwer lösliche manganige Säure über, die sich in braunen Flocken ausscheidet. Das Gleichgewicht stellt sich in der Lösung wieder her, wodurch von neuem manganige Säure sich ausscheidet etc., bis schließlich alles Mangan in dieser Form abgeschieden wird, ein Umstand, der bei der Trennung des Mangans von Ferrieisen, Aluminium etc. wohl berücksichtigt werden muß. Versetzt man nämlich eine Lösung von Ferri- und Manganochlorid mit genügend Chlorammonium und hierauf mit Ammoniak, so fällt nur das Eisen als rotbraunes Hydroxyd, während das Mangan in Lösung bleibt. Läßt man aber die Lösung vor der Filtration längere Zeit an der Luft stehen, so scheidet sich das Mangan nach und nach als manganige Säure aus und man wird, nach Filtration des Niederschlages, das Mangan vergeblich im Filtrate suchen. Hieraus ergibt sich die Regel zur Trennung des Mangans von Eisen etc.: Man versetzt die Lösung mit einem gehörigen Überschuß an Chlorammonium, erhitzt zum Sieden, um die Luft möglichst aus der Lösung zu vertreiben, und fällt sorgfältig mit Ammoniak, bis dieses ganz schwach vorwaltet, und filtriert sofort. Die Trennung ist nicht quantitativ, aber für qualitative Zwecke völlig ausreichend.

3. **Alkalikarbonate** fällen weißes Manganokarbonat:

$$MnCl_2 + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + MnCO_3$$

das durch langes Kochen an der Luft zum Teil in Braunstein übergeht:

$$MnCO_3 + H_2O + O = CO_2 + H_2MnO_3$$

4. **Ammonkarbonat** fällt, auch bei Gegenwart von Ammonsalzen, weißes Karbonat (Unterschied von Magnesium).

5. **Baryumkarbonat** erzeugt in der Kälte keine Fällung, wohl aber in der Hitze.

6. **Natriumphosphat** fällt weißes, tertiäres Manganophosphat:

$$4\,Na_2HPO_4 + 3\,MnCl_2 = 6\,NaCl + 2\,NaH_2PO_4 + Mn_3(PO_4)_2$$

löslich in Mineralsäuren und Essigsäure.

Fügt man zu der siedenden Lösung dieses Niederschlages in Säure Ammoniak im Überschuß hinzu, so scheidet sich, wie beim Magnesium (Seite 58), Manganoammoniumphosphat als blaßrosenrote Schuppen aus:

$$Na_2HPO_4 + NH_3 + MnCl_2 + 7\,H_2O =$$
$$= 2\,NaCl + \underbrace{Mn(NH_4)PO_4 + 7\,H_2O}$$

die in Wasser sehr schwer löslich sind.

7. **Bleiperoxyd und konzentrierte Salpetersäure** (Volhards Reaktion). Versetzt man eine Lösung, die nur Spuren von Mangan enthält, mit Bleiperoxyd und konzentrierter Salpetersäure, kocht und verdünnt mit Wasser, so erscheint, nach dem Absitzen des überschüssigen Bleiperoxyds die Flüssigkeit deutlich violettrot infolge der Bildung von Permangansäure:

$$2\,MnSO_4 + 5\,PbO_2 + 6\,HNO_3 =$$
$$= 2\,PbSO_4 + 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O + 2\,HMnO_4$$

Diese äußerst empfindliche Reaktion versagt bei Gegenwart von viel Salzsäure oder Chlorverbindungen, weil dadurch die Permangansäure zerstört wird:

$$2\,HMnO_4 + 14\,HCl = 8\,H_2O + 2\,MnCl_2 + 5\,Cl_2$$

8. **Ammoniumpersulfat.** Erhitzt man eine schwach schwefel- oder salpetersaure Mangansalzlösung mit Ammoniumpersulfat, so fällt allmählich alles Mangan als manganige Säure aus:

$$2\,Mn(NO_3)_2 + 2\,(NH_4)_2S_2O_8 + 6\,H_2O =$$
$$= 2\,(NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 + 4\,HNO_3 + 2\,H_2MnO_3$$

Fügt man aber der Lösung eine Spur Silbernitrat zu, so wird bei geringen Manganmengen alles Mangan zu Permangansäure oxydiert; die Lösung wird rot:

$$2\,Mn(NO_3)_2 + 5\,(NH_4)_2S_2O_8 + 8\,H_2O =$$
$$= 5\,(NH_4)_2SO_4 + 5\,H_2SO_4 + 4\,HNO_3 + 2\,HMnO_4$$

[1]) Vgl. M. Marshall, Z. f. anal. Ch. 43 (1904), S. 418 und 655.

9. **Schwefelammonium** erzeugt in Manganlösungen fleischfarbiges, wasserhaltiges Mangansulfid:

$$MnCl_2 + (NH_4)_2S = 2\,NH_4Cl + MnS + aq$$

Durch Kochen mit einem großen Überschuß von Ammonsulfid, wird es in wasserärmeres grünes Mangansulfid von der Formel $3\,MnS + H_2O$ verwandelt.

10. **Cyankalium.** Fügt man zu einer Manganosalzlösung Cyankalium, so entsteht ein bräunlicher Niederschlag, der sich im Überschuß von Cyankalium mit bräunlicher Farbe löst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen oder Erwärmen ein voluminöser grüner Niederschlag ab, bestehend aus: $[Mn(CN)_3]K$, der sich in noch mehr Cyankalium, unter Bildung von $[Mn(CN)_6]K_4$, zu einer gelben Flüssigkeit löst. Dieses Salz ist sehr unbeständig; es kann nur bei Gegenwart von viel Cyankalium existieren. Verdünnt man die gelbe Lösung mit Wasser, so scheidet sich daher das grüne Salz wieder ab:

$$[Mn(CN)_6]K_4 \rightleftarrows [Mn(CN)_3]K + 3\,KCN$$

Erhitzt man aber die verdünnte Lösung zum Sieden, so zerfällt das Manganokaliumcyanid unter Mitwirkung von Wasser vollständig in Cyankalium, Blausäure und weißes Manganhydroxyd, das sich abscheidet:

$$[Mn(CN)_6]K_4 + 2\,HOH \rightleftarrows 4\,KCN + 2\,HCN + Mn(OH)_2$$

Das Manganokaliumcyanid wird bei Gegenwart von viel Cyankalium durch Schwefelammonium nicht gefällt; die verdünnte Lösung dagegen scheidet, namentlich beim Kochen, leicht das Mangan als Sulfid ab:

$$[Mn(CN)_6]K_4 + (NH_4)_2S = 4\,KCN + 2\,NH_4CN + MnS$$

Diese Reaktion bietet ein bequemes Mittel, um Mangan von Nickel zu trennen, indem das Nickelokaliumcyanid beim Kochen der verdünnten Lösung mit Schwefelammonium kein Nickelsulfid abscheidet. Trennung v. Mn u. Ni

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird, bei schwacher Sättigung, in der Oxydationsflamme amethystfarbig, bei starker Sättigung fast braun und kann dann leicht mit der Nickelperle verwechselt werden. In der Reduktionsflamme erhitzt, wird die Manganperle farblos, die Nickelperle grau.

Schmilzt man irgend eine Manganverbindung mit ätzenden Alkalien oder Alkalikarbonaten an der Luft (auf Platinblech) oder besser bei Gegenwart von Sauerstoff abgebenden Substanzen, wie Kaliumnitrat, Kaliumchlorat etc., so entsteht eine grüne Schmelze,

indem das Mangan zu Mangansäure oder vielmehr zu Alkalimanganat oxydiert wird, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist:

$$MnO_2 + Na_2CO_3 + O = CO_2 + Na_2MnO_4$$
$$MnSO_4 + 2\,Na_2CO_3 + 2\,O = 2\,CO_2 + Na_2SO_4 + Na_2MnO_4$$

Der Sauerstoff stammt aus der Luft oder aus dem Nitrat oder Chlorat:

$$2\,KNO_3 = 2\,KNO_2 + O_2$$
$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2$$

Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich, indem Bruchteile eines Milligramms einer Manganverbindung leicht die grüne Schmelze geben.

Durch Glühen an der Luft gehen sämtliche Manganoxyde in Mn_3O_4 über:

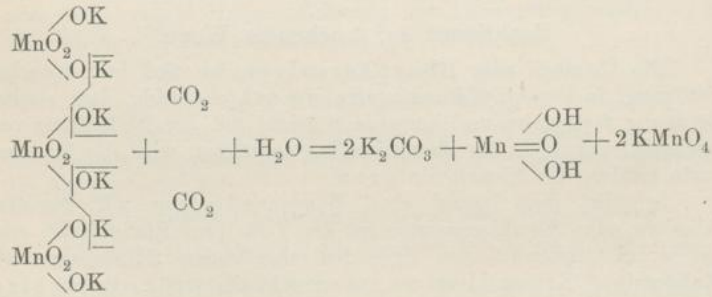
$$6\,MnO + O_2 = 2\,Mn_3O_4$$
$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$
$$6\,Mn_2O_3 = 4\,Mn_3O_4 + O_2$$

B. Mangansäure und Permangansäure.

Die freie Mangansäure ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. Sucht man sie aus der grünen Schmelze des Alkalimanganats durch Zusatz einer Säure in Freiheit zu setzen, so erhält man stets Permangansäure und Mangandioxydhydrat, indem ein Teil der unbeständigen Mangansäure einen anderen Teil derselben zu Permangansäure oxydiert, während der oxydierende Teil zu Braunstein (Mangandioxydhydrat) reduziert wird.

$$3\,H_2MnO_4 = H_2MnO_3 + 2\,HMnO_4$$

Diese Umwandlung geht so leicht vor sich, daß die grüne Manganatlösung durch bloßes Stehen an der Luft infolge der Einwirkung der Kohlensäure rotviolettes Permanganat liefert:



Viel schneller vollzieht sich jedoch die Umwandlung durch Zusatz eines Tropfens einer stärkeren Säure. [1])

Die Permangansäure $HMnO_4$, obgleich viel beständiger als die Mangansäure, ist nur in wässeriger Lösung bekannt, dagegen ist das Anhydrid Mn_2O_7 isoliert worden. Fügt man zu einem Permanganat unter Abkühlung konzentrierte Schwefelsäure, so scheiden sich rotbraune ölige Tropfen von Mn_2O_7 aus, die beim Erhitzen (es genügt schon die Reaktionswärme hiezu) explosionsartig unter Feuererscheinung zersetzt werden:

$$Mn_2O_7 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,H_2O + 5\,O$$

---

[1]) Die soeben erörterte Erscheinung, daß eine Sauerstoffverbindung in eine sauerstoffreichere und eine sauerstoffärmere zerfällt, daß gleichsam ein Teil der Verbindung auf Kosten des Sauerstoffs des anderen Teiles höher oxydiert wird, ist so häufig, daß wir noch einige typische Fälle an dieser Stelle anführen wollen.

Die Hypochlorite gehen in wässeriger Lösung beim Erwärmen in Chlorat und Chlorid über:

$$\begin{array}{l} |\overline{NaO\ Cl}| \\ \overline{Na}|O|\overline{Cl} \\ Na|\underline{O}|Cl \end{array} = NaClO_3 + 2\,NaCl$$

Beim Schmelzen des entstandenen Chlorates erhält man Perchlorat und Chlorid:

$$\begin{array}{l} \overline{NaCl\ O_3} \\ \quad\ |\overline{O} \\ NaCl\,\overline{O} \\ \quad\ \ O \end{array} = NaClO_4 + NaCl + O_2$$

Die salpetrige Säure geht in wässeriger Lösung über in Salpetersäure und Stickoxyd:

$$\begin{array}{l} HNO_2 \\ H|ONO \\ HO|NO \end{array} = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$

Die unterphosphorige Säure und die phosphorige Säure gehen beim Erhitzen leicht in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff über.

$$\begin{array}{l} |PO_2\,H_3 \\ P|\underline{O_2}|\overline{H_3} \end{array} = H_3PO_4 + PH_3 \text{ und } \begin{array}{l} PO_3H_3 \\ PO_3H_3 \\ PO_3H_3 \\ \overline{P}|\underline{O_3}|\overline{H_3} \end{array} = 3\,H_3PO_4 + PH_3$$

Ebenso werden die Alkalithiosulfate und die Alkalisulfite durch Glühen bei Luftabschluß in Sulfat und Sulfid verwandelt.

$$\begin{array}{l|l} Na_2\overline{S\ S}| & O_3 \\ Na_2S\ S| & O_3 \\ Na_2S\ S| & O_3 \\ |\overline{Na_2S\ S}| & O \\ & O \\ & O \end{array} = 3\,Na_2SO_4 + Na_2S_5 \text{ und } \begin{array}{l} Na_2SO_3 \\ Na_2SO_3 \\ Na_2SO_3 \\ |Na_2S|\ O \\ \quad\quad\ \ O \\ \quad\quad\ \ O \end{array} = 3\,Na_2SO_4 + Na_2S$$

Die Salze der Permangansäure, die Permanganate, sind alle mit rotvioletter Farbe in Wasser löslich und sind sehr energische Oxydationsmittel.

Je nachdem die Oxydation in saurer oder in alkalischer Lösung vorgenommen wird, wird die Permangansäure zu MnO oder MnO_2 reduziert.

Die Oxydation in saurer Lösung geschieht nach dem Schema:

$$2\,KMnO_4 = K_2O + 2\,MnO + 5\,O$$

Man hat nur für genügende Säure zu sorgen, um die gebildeten Oxyde zu lösen.

Bei der Oxydation in alkalischer Lösung wird die Permangansäure nur bis zu Mangandioxyd reduziert:

$$2\,KMnO_4 = K_2O + 2\,MnO_2 + 3\,O$$

Beispiele zur Oxydation in saurer Lösung. In der Einleitung führten wir die Oxydation von Ferrosalzen mittels Kaliumpermanganat an; wir wollen hier noch einige andere wichtige Fälle erwähnen.

Die Wasserstoffverbindungen der negativen Elemente werden fast alle leicht durch Kaliumpermanganatlösung oxydiert, Chlor- und Bromwasserstoff in der Wärme, Jodwasserstoff schon in der Kälte:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 10\,HCl = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,Cl_2$$
$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 10\,HJ = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,J_2.$$

Schwefelwasserstoff wird in der Kälte unter Abscheidung von Schwefel oxydiert:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2S = K_4SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,S.$$

Die Wasserstoffverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons werden zu den entsprechenden Säuren oxydiert:

$$8\,KMnO_4 + 12\,H_2SO_4 + 5\,PH_3 =$$
$$= 4\,K_2SO_4 + 8\,MnSO_4 + 12\,H_2O + 5\,H_3PO_4$$

Die schweflige Säure entfärbt auch die saure Permanganatlösung, indem immer Schwefel- und Dithionsäure entstehen.

Es gelingt nie, durch diese Reaktion die schweflige Säure vollständig zu Schwefelsäure zu oxydieren. Das Verhältnis der gebildeten Schwefelsäure zur Dithionsäure wechselt mit der Konzentration und Temperatur; deshalb kann man die schweflige Säure nicht mittels Permangansäure quantitativ bestimmen.

Läßt man schweflige Säure auf in Wasser suspendierten Braunstein einwirken, so entsteht Mangandithionat, neben Mangansulfat:

$$MnO_2 + 2\,SO_2 = MnS_2O_6$$
$$\text{und } MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$$

In der Kälte bildet sich mehr Dithionat, in der Wärme mehr Sulfat. Da bei der Oxydation der schwefligen Säure mit Kaliumpermanganat ein Punkt erreicht wird, bei dem MnO_2 auf SO_2 zur Einwirkung kommt, so muß demgemäß auch Dithionsäure entstehen. Bei einer bestimmten Temperatur und Konzentration der Lösung kann die Reaktion wie folgt verlaufen:

$$K_2O,\ 2\,MnO_2,\ O_3{}^{1)} + 6\,SO_2 + 2\,H_2O =$$
$$= 2\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + H_2S_2O_6$$

Oxalsäure wird in der Wärme vollständig zu Kohlensäure oxydiert:

$$2\,KMnO_4 + 5 \left| \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right. + 2\,H_2SO_4 =$$
$$= K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 10\,CO_2$$

Auch durch Weinsäure wird die Permangansäure reduziert.

Bei allen obenerwähnten Reaktionen muß ein großer Überschuß an Säure vorhanden sein, sonst trübt sich die Lösung, indem braunes Manganomanganit entsteht:

$$4\,KMnO_4 + 11\,MnSO_4 + 14\,H_2O = 4\,KHSO_4 +$$
$$+ 7\,H_2SO_4 + 5 \begin{matrix} & & -OH \\ & MnO & \\ & & -O \\ & & -O \\ & MnO & \\ & & -OH \end{matrix} \Big\rangle Mn$$

Je nach der Konzentration und Temperatur können andere Manganite entstehen.

Wasserstoffperoxyd oder die Peroxyde der Alkalien und alkalischen Erden, ebenso die Perkohlensäure entfärben Kaliumpermanganat, indem sowohl die Permangansäure als auch die übrigen Körper unter Sauerstoffentwicklung reduziert werden:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 4\,H_2SO_4 =$$
$$= 2\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2$$
$$2\,KMnO_4 + 5\,\underset{\text{Kalium-perkarbonat}}{K_2C_2O_6} + 14\,H_2SO_4 =$$
$$= 12\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 10\,CO_2 + 5\,O_2$$

---

[1]) $2\,KMnO_4 = K_2O,\ 2\,MnO_2,\ O_3$.

Die der Perkohlensäure analoge Perschwefelsäure $H_2S_2O_8$ entfärbt Permanganatlösungen nicht.

Oxydationen in alkalischer Lösung.

Viele organische Substanzen werden durch Permanganate, unter Abscheidung von Braunstein, höher oxydiert. So wird Ameisensäure zu Kohlensäure, Äthylalkohol zu Aldehyd und Essigsäure, Zellulose (Papier) hauptsächlich zu Oxalsäure oxydiert etc., weshalb man eine Lösung von Kaliumpermanganat nicht durch Papier filtrieren darf. Durch Kochen einer konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat mit konzentrierter Kalilauge findet unter Entwicklung von Sauerstoff eine Rückbildung von Manganat statt; die Lösung färbt sich daher grün:

$$4\,KMnO_4 + 4\,KOH = 4\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O + O_2$$

Durch Erhitzen von festem Kaliumpermanganat auf 240° C entsteht, ebenfalls unter Entwicklung von Sauerstoff und Abscheidung von Braunstein, Kaliummanganat:

$$2\,KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Amont.: NiO.

Nickel = Ni. At.-Gew. = 58·7.

Sp. Gew. = 8·9. F. P. = 1450° C.

Vorkommen. Im gediegenen Zustande kommt es nur in Meteoriten vor. Am häufigsten findet sich das Nickel in Verbindung mit Schwefel, Arsen und Antimon in regulär und hexagonal kristallisierenden Mineralien, wovon die folgenden die wichtigsten sind:

A. Regulär (tetraedrisch pentagondodekaedrisch).

Chloantit	Gersdorffit	Ullmannit
oder Weißnickelkies	oder Arseniknickelkies	oder Antimonnickelglanz
$NiAs_2$	$NiAsS$	$NiSbS$

B. Hexagonal (hemimorph, rhomboedrisch).

Nickelin	Breithauptit	Millerit
oder Arseniknickel	oder Antimonnickel	oder Haarkies
Ni_2As_2	Ni_2Sb_2	Ni_2S_2

Ferner kommt das Nickel als regulär kristallisierendes Oxyd, als Bunsenit (NiO) vor, isomorph dem Periklas (MgO), dem Manganosit (MnO). Dann als Garnierit oder Numäit ($SiO_4(NiMg)H + aq$), ein bei Noumea auf Neu-Kaledonien vorkommendes Mineral, das zur Darstellung von reinem Nickel dient. Schließlich sei der Annabergit (Nickelblüte $(AsO_4)_2Ni_3$, $8\,H_2O$), isomorph dem Kobaltin,

genannt. Das metallische Nickel besitzt eine silberweiße Farbe und ist in Salz- und Schwefelsäure schwer, in Salpetersäure dagegen leicht löslich.

Das Nickel bildet zwei Oxydationsstufen:

Nickelooxyd **NiO**	Nickelioxyd Ni_2O_3
grün	braunschwarz

Durch Lösen dieser beiden Oxyde in Säuren erthält man stets dieselben Salze, welche zweiwertiges Nickel enthalten:

$$NiO + 2\,HCl = H_2O + NiCl_2$$
$$Ni_2O_3 + 6\,HCl = 3\,H_2O + 2\,NiCl_2 + Cl_2$$
$$2\,Ni_2O_3 + 4\,H_2SO_4 = 4\,H_2O + 4\,NiSO_4 + O_2$$

Das Nickelooxyd verhält sich als Basenanhydrid, das Nickelioxyd als Peroxyd, bildet also keine Salze.

Die Nickelsalze sind im kristallisierten Zustande und in Lösung grün, im wasserfreien Zustande meist gelb gefärbt. Die meisten derselben sind in Wasser löslich, unlöslich sind Sulfid, Karbonat und Phosphat.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kaliumhydroxyd** fällt apfelgrünes Nickelohydroxyd:

$$NiCl_2 + 2\,KOH = 2\,KCl + Ni\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$$

unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Säuren

2. **Ammoniak** fällt in neutralen, ammonsalzfreien Lösungen grünes basisches Salz:

$$2\,NiSO_4 + 2\,NH_4OH = (NH_4)_2SO_4 + \begin{matrix}Ni-OH\\ \rangle SO_4\\ Ni-OH\end{matrix}$$

löslich mit blauer Farbe im Überschuß von Ammoniak unter Bildung von komplexen Nickelammoniaksalzen:

$$Ni_2SO_4(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 10\,NH_3 = 2\,[Ni(NH_3)_6]SO_4\,^{1)} + 2\,H_2O$$

Bei Anwesenheit von genügend Ammonsalz erzeugt Ammoniak, wie bei Magnesium-, Ferro- und Mangansalzen keine Fällung.; dagegen erzeugt Kali- und Natronlauge eine grüne Fällung von $Ni(OH)_2$ (Unterschied von Kobalt). (Vgl. Seite 133.)

---

[1]) Wie das Cyan die Fähigkeit besitzt, mit den Metallen komplexe Ionen zu bilden, so auch das Ammoniak, Wasser, Pyridin etc.

Vgl. A. Werner, Zeitschr. für anorg. Ch III ff., A. Werner und A. Miolatti, Zeitschr. für phys. Ch. XII, 35; XIV, 506; XXI, 225.

Das wasserfreie Chlorid und das Sulfat absorbieren leicht Ammoniak unter Bildung von wasserfreiem Nickelammoniaksalz:

$$NiCl_2 + 6\,NH_3 = [Ni(NH_3)_6]Cl_2$$
$$NiSO_4 + 6\,NH_3 = [Ni(NH_3)_6]SO_4$$

3. **Kalium-** und **Natriumkarbonat** fällen apfelgrünes Nickelkarbonat:

$$NiCl_2 + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + NiCO_3$$

4. **Ammonkarbonat** verhält sich ähnlich, nur ist der entstehende Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels, unter Bildung von Nickelammoniakkarbonat, löslich.

5. **Natriumhypochlorit** fällt bei Gegenwart von Alkalien alles Nickel als braunschwarzes Nickelihydroxyd ($Ni(OH)_3$). Durch das vorhandene Alkalihydroxyd entsteht zunächst Nickelohydroxyd, das durch das Hypochlorit weiter zu Nickelihydroxyd oxydiert wird:

$$2\,Ni\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + NaOCl + HOH = NaCl + 2\,Ni\begin{matrix}/OH\\-OH\\\backslash OH\end{matrix}$$

Durch Zusatz von Chlor oder Brom zu der mit Alkali versetzten Nickellösung wird ebenfalls schwarzes Nickelihydroxyd gebildet:

$$2\,Ni\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2\,NaOH + Cl_2 = NaCl + 2\,Ni\begin{matrix}/OH\\-OH\\\backslash OH\end{matrix}$$

6. **Baryumkarbonat** erzeugt in der Kälte keine Fällung; durch anhaltendes Kochen wird jedoch alles Nickel als basisches Karbonat niedergeschlagen.

7. **Schwefelwasserstoff** fällt aus Lösungen, die Mineralsäure oder viel Essigsäure enthalten, kein Nickel, dagegen wird aus schwach essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Alkaliacetat alles Nickel als schwarzes Sulfid gefällt:

$$NiCl_2 + 2\,NaC_2H_3O_2 + H_2S = 2\,NaCl + 2\,HC_2H_3O_2 + NiS$$

8. **Schwefelammonium** fällt aus neutraler Lösung ebenfalls schwarzes Nickelsulfid:

$$NiCl_2 + (NH_4)_2S = 2\,NH_4Cl + NiS$$

Das Nickelsulfid ist in geringem Grade im Überschuß des Fällungsmittels mit brauner Farbe löslich, besonders leicht bei Gegenwart von freiem Ammoniak und Polysulfid. Aus der braunen Lösung läßt es sich durch Ansäuern mit Essigsäure und Kochen abscheiden. Bei Anwesenheit von vielem Ammonsalz

wird das Nickelsulfid durch farbloses Schwefelammonium nicht gelöst. Liegt daher eine ammoniakalische Nickellösung vor, aus der das Nickel als Sulfid abgeschieden werden soll, so fügt man Chlorammonium hinzu und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Das so erhaltene Schwefelnickel läßt sich leicht filtrieren und das Filtrat ist völlig nickelfrei. Der Grund, weshalb das Nickelsulfid, bei Anwesenheit von Ammoniak, durch Schwefelammonium merklich gelöst wird, liegt wahrscheinlich darin, daß ein komplexes Nickelsulfosalz entsteht. [1])

Das Nickelsulfid ist in verdünnten Mineralsäuren sehr schwer löslich, leicht dagegen in starker Salpetersäure und in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel:

$$3\ NiS + 6\ HCl + 2\ HNO_3 = 3\ NiCl_2 + 2\ NO + 4\ H_2O + 3\ S$$

Der Schwefel scheidet sich hiebei meist als schwarze Haut aus. Es rührt dies daher, daß derselbe infolge der Reaktionswärme schmilzt, kleine Mengen des schwarzen Sulfides umhüllt und so vor der Wirkung der Säure schützt. Durch längere Einwirkung des Königswassers wird alles Sulfid gelöst und der Schwefel bleibt in Form gelber Tröpfchen zurück, die nach und nach zu Schwefelsäure oxydiert werden und in Lösung gehen:

$$S + 2\ HNO_3 = H_2SO_4 + 2\ NO$$

9. **Cyankalium** erzeugt eine hellgrüne Fällung von Nickelocyanid:

$$NiCl_2 + 2\ KCN = 2\ KCl + Ni(CN)_2$$

leicht löslich im Überschuß unter Bildung von Nickelokaliumcyanid:

$$Ni(CN)_2 + 2\ KCN = [Ni(CN)_4]K_2$$

Dieses Salz ist durch verdünnte Mineralsäuren leicht zersetzbar unter Entwicklung von Blausäure und Abscheidung von Nickelocyanid, das durch mehr Säure schließlich ebenfalls gelöst wird:

$$[Ni(CN)_4]K_2 + 2\ HCl = [Ni(CN)_4]H_2 + 2\ KCl$$

Die Nickelcyanwasserstoffsäure, welche zuerst entsteht, ist, wie die Kohlensäure, sehr unbeständig und zerfällt weiter nach der Gleichung:

$$[Ni(CN)_4]H_2 = Ni(CN)_2 + 2\ HCN$$

Das Nickelokaliumcyanid wird durch Schwefelammonium nicht zersetzt (Unterschied von Mangan und Zink), dagegen leicht durch Chlor, Brom und Hypochlorite:

$$[Ni(CN)_4]K_2 + 8\ Cl = 2\ KCl + NiCl_2 + 4\ CNCl$$

[1]) Nach V. Antony und G. Magri scheidet sich durch sorgfältiges Verdampfen der braunen Lösung des Nickelsulfides in Schwefelammonium ein Sulfid von der Formel NiS_4 aus. Ch. Ztg. Rp. 1902, Seite 37.

Fügt man daher zu einer Lösung von Nickelokaliumcyanid Natronlauge und leitet Chlor ein, so entsteht Nickelochlorid, das sich mit der Natronlauge zu Nickelohydroxyd umsetzt, und letzteres geht durch weitere Einwirkung von Chlor oder Brom in schwarzes, voluminöses Nickelihydroxyd über (vgl. Seite 128). Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich und dient zur Nachweisung des Nickels bei Gegenwart von Kobalt, da dieses aus der komplexen Cyanverbindung unter diesen Bedingungen nicht abgeschieden wird. Man vermeide einen zu großen Überschuß an Cyankalium, weil das Eintreten der Reaktion dadurch sehr verzögert wird. Die Reaktion kann nur dann eintreten, wenn die Lösung Nickelchlorid enthält, und dies ist erst der Fall nach dem Zerstören des überschüssigen Cyankaliums. Dann erst wird das komplexe Nickelokaliumcyanid zersetzt, d. h. es entsteht Nickelochlorid, worauf Natron und Chlor die Bildung des schwarzen Nickelihydroxyds bedingen.

Es gilt daher die Regel: Man verwende nur einen Tropfen der zu prüfenden Nickellösung, so daß 2—3 Tropfen Cyankaliumlösung genügen, um eine klare Lösung zu erzeugen, versetzt diese mit 2—3 *ccm* doppeltnormaler Natronlauge und leitet Chlor in der Kälte ein. Unter diesen Umständen entsteht der Niederschlag von $Ni(OH)_3$ nach 1—2 Minuten sicher.

Bromwasser wirkt ähnlich wie Chlor, doch ist das Einleiten von Chlorgas entschieden vorzuziehen.

10. **Natriumphosphat** fällt apfelgrünes Nickelphosphat:

$$3\,NiCl_2 + 4\,Na_2HPO_4 = 6\,NaCl + 2\,NaH_2PO_4 + Ni_3(PO_4)_2$$

leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

11. **Kaliumnitrit** erzeugt in verdünnten Nickellösungen keine Fällung (Unterschied von Kobalt). In sehr konzentrierter Lösung entsteht ein bräunlich roter Niederschlag von $Ni(NO)_2$, $4\,KNO_2$. Bei Gegenwart von Erdalkalisalzen fällt gelbes, kristallinisches Salz, z. B.

$$Ni(NO_2)_2,\ Ba(NO_2)_2,\ 2\,KNO_2$$

das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, leicht dagegen in kochendem Wasser, mit grüner Farbe.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme braun, fast von derselben Nuance wie die stark gesättigte Manganperle; in der Reduktionsflamme erscheint die Perle grau, infolge von ausgeschiedenem metallischen Nickel. Betrachtet

man sie mit der Lupe, so erkennt man leicht das fein verteilte Metall, suspendiert in dem farblosen Glase.

Mit Soda auf der Kohle erhitzt geben Nickelsalze graue Flitter von magnetischem Metall. Diese Reaktion läßt sich am besten am Kohlensodastäbchen ausführen. Man verfährt, wie in der Einleitung Seite 29 angegeben. Das erhaltene magnetische Metall bringt man auf einen Filtrierpapierstreifen, löst in Salpetersäure, fügt konzentrierte Salzsäure dazu und trocknet sorgfältig durch Hin- und Herbewegen über der Flamme. Ist Nickel zugegen, so erscheint das Papier entweder grünlich oder, bei geringen Nickelmengen, gar nicht gefärbt, bei Anwesenheit von Kobalt dagegen blau. Man befeuchtet nun das Papier an der Stelle, wo das Nickel sich befand, mit Natron- oder Kalilauge und hält die Probe in Bromdampf, den man erhält durch Schütteln von Bromwasser in einer weithalsigen Flasche.

Bei Anwesenheit von Nickel oder Kobalt entsteht ein Fleck von schwarzem dreiwertigen Hydroxyd (Seite 128). Oft tritt die Schwärzung nicht sogleich ein; in diesem Falle befeuchtet man die Probe von neuem mit Kalilauge und läßt wiederum Brom darauf einwirken. Der Fleck kommt nun sicher zum Vorschein.

Kobalt = Co. At.-Gew. = 59·0.

Anwent. Co (metall) $CoSO_4$.

Sp. Gew. = 8·5. F. P. = 1500°

Vorkommen. Wie das Nickel findet sich Kobalt als Metall nur in Meteorsteinen. Es kommt hauptsächlich als Sulfid, Arsenid und als Salz der sulfoarsenigen und sulfoantimonigen Säure vor, aber fast immer in Begleitung von Nickel und Eisen.

Die wichtigsten Erze sind: Smaltin oder Speiskobalt [$(CoNiFe)As_3$], rhombisch; Kobaltin oder Kobaltglanz [(Co, Fe) (As, S)], regulär; Skutterudit oder Tesseralkies [$CoAs_3$], regulär; Erythrin oder Kobaltblüte [$(AsO_4)_2Co_3$, $8\,H_2O$], monosymmetrisch, isomorph dem Vivianit [$(PO_4)_2Fe_3$, $8\,H_2O$] und dem Annabergit (Nickelblüte) [$(AsO_4)_2Ni_3$, $8\,H_2O$].

Das metallische Kobalt ist stahlgrau, löst sich viel leichter in verdünnten Mineralsäuren als Nickel und ist, wie letzteres, magnetisch.

Das Kobalt bildet, wie das Eisen, drei Oxyde:

Kobaltooxyd	Kobaltokobaltioxyd	Kobaltioxyd
CoO	Co_3O_4	Co_2O_3

Durch Lösen dieser Oxyde in Säuren erhält man stets Salze, welche sich vom Kobaltooxyd ableiten und daher zweiwertiges Kobalt enthalten:

$$CoO + 2\,HCl = H_2O + CoCl_2$$
$$Co_2O_3 + 6\,HCl = 3\,H_2O + 2\,CoCl_2 + Cl_2$$
$$Co_3O_4 + 8\,HCl = 4\,H_2O + 3\,CoCl_2 + Cl_2$$

Einfache Kobaltisalze sind nicht bekannt; es existieren aber komplexe Salze, die dreiwertiges Kobalt enthalten, so z. B. das Kobaltikaliumnitrit, Kobaltikaliumcyanid und die zahlreichen Kobaltiammoniumderivate.

Die Kobaltoverbindungen sind in kristallisiertem Zustande sowie in wässeriger Lösung rot, in wasserfreiem Zustande blau, gelb oder grün, in wässeriger Lösung bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure blau gefärbt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Mangans und Nickels ähnlich.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kalium-** oder **Natriumhydroxyd** erzeugen in der Kälte eine blaue Fällung von basischem Salz:

$$Co\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix} + KOH = KCl + Co\begin{matrix}-OH\\-Cl\end{matrix}$$

das in der Hitze durch Kalilauge weiter zerlegt wird, unter Bildung von rosenrotem Kobaltohydroxyd:

$$Co\begin{matrix}-OH\\-Cl\end{matrix} + KOH = KCl + Co\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$$

Bei Anwendung von mäßig konzentrierter Kalilauge entsteht oft in der Kälte sofort die rosenrote Fällung des Hydroxyds, manchmal erst nach einigem Stehen. Die Schnelligkeit der Reaktion hängt ganz von der Konzentration der Lauge ab.

An der Luft färbt sich das Kobalthydroxyd allmählich braun, indem es in Kobaltihydroxyd übergeht:

$$2\,Co\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + HOH + O = 2\,Co\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

Hierin verhält sich das Kobalt wie Eisen und Mangan und unterscheidet sich von Nickel, indem das Hydroxyd des letzteren durch Luftsauerstoff nicht höher oxydiert wird.

Versetzt man eine mit Kali- oder Natronlauge versetzte Kobaltsalzlösung mit Chlor, Brom, Hypochloriten, Wasserstoffperoxyd etc., so entsteht wie bei Nickel und Mangan sofort das Kobaltihydroxyd:

$$Co\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + NaOH + Cl = NaCl + Co\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

$$2\,Co\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + HOH + NaOCl = NaCl + 2\,Co\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

Aus ammoniakalischen Kobaltlösungen erzeugen obige Oxydationsmittel keine Fällung, sondern nur eine rote Färbung; Zusatz von Kalilauge bewirkt dann keine Fällung (Unterschied von Nickel).

Bemerkung.

Das $Co(OH)_2$ verhält sich unter Umständen wie eine schwache Säure. Versetzt man nämlich eine Kobaltolösung mit einer äußerst konzentrierten Lösung von KOH oder NaOH, so löst sich der zuerst entstehende Niederschlag mit blauer Farbe auf,[1]) ganz wie bei Kupfer. Versetzt man die blaue Kobaltlösung mit Seignettesalz, so verschwindet die blaue Farbe beinahe ganz, oder es tritt eine schwach rosa Farbe auf, während die in ähnlicher Weise behandelte Kupferlösung intensiver blau wird. Auf Zusatz von Cyankalium wird die blaue Kobaltlösung gelb gefärbt und färbt sich bei der Berührung mit Luft intensiv braun. Die Kupferlösung wird durch Cyankalium entfärbt.

Gießt man zu konzentrierter Kali- oder Natronlauge, der man etwas Glyzerin zugefügt hat, etwas Kobaltlösung (auch festes Kobaltkarbonat), so entsteht eine blaue Lösung, die durch Erhitzen an Intensität zunimmt, aber keinen Niederschlag ausscheidet. An der Luft färbt sich diese blaue Lösung durch Aufnahme von Sauerstoff allmählich, auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd sofort schön grün.

2. **Ammoniak** fällt, bei Abwesenheit von Ammonsalzen, aus neutraler Kobaltsalzlösung blaues basisches Salz, das in Chlorammonium löslich ist,[2]) wie bei Magnesium, Mangan und Nickel (siehe diese). Ammoniak erzeugt daher aus Kobaltlösungen bei Gegenwart von genügend Chlorammonium keine Fällung. An der Luft färbt sich die schmutziggelbe ammoniakalische Kobaltlösung nach und nach rötlich, indem sehr beständige Kobaltiammoniakderivate entstehen.

3. **Alkalikarbonate** erzeugen einen rötlichen Niederschlag von basischem Salz von wechselnder Zusammensetzung.

4. **Ammoniumkarbonat** fällt rötliches, basisches Salz, löslich im Überschuß.

5. **Baryumkarbonat** fällt in der Kälte bei Luftabschluß kein Kobalt, bei Luftzutritt aber fällt allmählich alles Kobalt als Kobaltihydroxyd, rascher durch Zusatz von Hypochloriten oder Wasserstoffperoxyd:

$$2\,CoCl_2 + 2\,BaCO_3 + 3\,HOH + NaOCl =$$
$$= NaCl + 2\,BaCl_2 + 2\,CO_2 + 2\,Co(OH)_3$$

Wird die Lösung zum Sieden erhitzt, so fällt bei Luftabschluß alles Kobalt als basisches Salz.

---

[1]) Ed. Donath, Zeitschr. f. anal. Ch. 40, S. 137 (1901).
[2]) Aus saurer Lösung fällt Ammoniak kein basisches Salz.

6. **Schwefelwasserstoff** erzeugt in mineralsauren Lösungen keine Fällung. Aus neutralen, mit Alkaliacetat versetzten Lösungen fällt Schwefelwasserstoff alles Kobalt als schwarzes Sulfid.

7. **Schwefelammonium** fällt schwarzes Kobaltsulfid:

$$CoCl_2 + (NH_4)_2S = 2\,NH_4Cl + CoS$$

unlöslich in Ammonsulfid, Essigsäure und sehr verdünnter Salzsäure; löslich in konzentrierter Salpetersäure und in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel:

$$3\,CoS + 8\,HNO_3 = 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,S + 3\,Co(NO_3)_2$$

Durch längere Einwirkung von starker Salpetersäure geht allmählich aller Schwefel in Lösung.

8. **Cyankalium** erzeugt in neutraler Lösung eine rotbraune Fällung, welche sich im Überschuß in der Kälte mit brauner Farbe, unter Bildung von Kobaltokaliumcyanid, löst:

$$CoCl_2 + 2\,KCN = 2\,KCl + Co(CN)_2$$
$$Co(CN)_2 + 4\,KCN = [Co(CN)_6]K_4$$

Erwärmt man aber die neutrale braune Lösung einige Zeit, so wird sie hellgelb und reagiert stark alkalisch; sie enthält nun Kobalticyankalium, von analoger Zusammensetzung wie das Ferricyankalium.

Die Bildung des Kobaltisalzes geschieht unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs:

$$\begin{matrix} [Co(CN)_6]\begin{matrix}/K\\-K\\\backslash K\end{matrix} \\ \\ [Co(CN)_6]\begin{matrix}/K\\-K\\\backslash K\end{matrix}\end{matrix} \begin{matrix}\backslash \\ \boxed{\begin{matrix}K\\K\end{matrix} + O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!O} \\ /\end{matrix} = 2\,KOH + 2\,[Co(CN)_6]\begin{matrix}/K\\-K\\\backslash K\end{matrix}$$

Schneller findet diese Oxydation statt durch Chlor, Brom, Hypochlorite etc.

$$[Co(CN)_6]\begin{matrix}/K\\-K\\-K\\\backslash K\end{matrix} + Cl = KCl + [Co(CN)_6]\begin{matrix}/K\\-K\\\backslash K\end{matrix}$$

Durch überschüssiges Chlor, Brom etc. erleidet das Kobaltisalz keine weitere Zersetzung (Unterschied von Nickel).

Das Kobalticyankalium unterscheidet sich von der Kobaltoverbindung wesentlich durch seine große Beständigkeit. Versetzt man die braune Lösung des Kobaltokaliumcyanids mit

Salzsäure, so wird unter Blausäureentwicklung gelbes Kobaltocyanid abgeschieden:

$$[Co(CN)_6]K_4 + 4\,HCl = 4\,KCl + 4\,HCN + Co(CN)_2$$

während das Kobaltikaliumcyanid durch Salzsäure nicht zersetzt wird.

Das Kobaltikaliumcyanid bildet mit den meisten schweren Metallen schwer- bis unlösliche charakteristisch gefärbte Salze. So erzeugt es mit Kobaltsalzen rosenrotes Kobaltokobalticyanid:

$$\begin{matrix}[Co(CN)_6]K_3\\[Co(CN)_6]K_3\end{matrix} + 3\,CoCl_2 = \begin{matrix}[Co(CN)_6]\\[Co(CN)_6]\end{matrix}\begin{matrix}=Co\\ \diagdown Co\\ \diagup\\ =Co\end{matrix} + 6\,KCl$$

und mit Nickelsalzen grünliches Nickelokobalticyanid.

Enthält daher eine Kobaltsalzlösung noch Nickel, so gibt sie nach dem Fällen und Wiederauflösen in Cyankalium und Kochen, auf Zusatz von Salzsäure, eine grünliche Fällung von Nickelokobaltikaliumcyanid:

$$2\,[Co(CN)_6]K_3 + 3\,[Ni(CN)_4]K_2 + 12\,HCl =$$
$$= 12\,KCl + 12\,HCN + [Co(CN)_6]_2Ni_3$$

9. **Kaliumnitrit** erzeugt in konzentrierten Kobaltsalzlösungen auf Zusatz von Essigsäure sofort eine gelbe, kristallinische Fällung von Kobaltikaliumnitrit, das sogenannte Fischersche Salz. Ist die Lösung verdünnt, so entsteht die Fällung erst nach längerem Stehen, rascher durch Kratzen der Gefäßwände.

Der Vorgang spielt sich in folgenden Phasen ab:

$$CoCl_2 + 2\,KNO_2 \rightleftarrows Co(NO_2)_2 + 2\,KCl$$

$$2\,KNO_2 + 2\,\begin{matrix}CH_3\\|\\COOH\end{matrix} = 2\,\begin{matrix}CH_3\\|\\COOK\end{matrix} + 2\,HNO_2$$

Die freie salpetrige Säure oxydiert das Kobaltonitrit zu Kobaltinitrit:

$$Co\begin{matrix}-NO_2\\-NO_2\end{matrix} + \begin{matrix}\overline{H}|NO_2\\H\overline{O}|NO\end{matrix} = H_2O + NO + Co\begin{matrix}\diagup NO_2\\-NO_2\\\diagdown NO_2\end{matrix}$$ welches

sich mit noch mehr Kaliumnitrit zu Kobaltikaliumnitrit umsetzt.

$$Co(NO_2)_3 + 3\,KNO_2 = [Co(NO_2)_6]K_3$$

Diese Reaktion bietet ein ausgezeichnetes Mittel, um in Nickelsalzen kleine Mengen von Kobalt nachzuweisen.

10. **Ammonrhodanat. (Vogels Reaktion.)** [1]) Versetzt man eine Kobaltosalzlösung mit einer konzentrierten Lösung von Ammonrho-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 2314.

danat, so färbt sich die Lösung prächtig blau, indem das Kobalt in Ammoniumkobaltorhodanid übergeführt wird:

$$CoCl_2 + 2\,NH_4CNS = 2\,NH_4Cl + Co(CNS)_2$$
$$Co(CNS)_2 + 2\,NH_4CNS \rightleftarrows \underset{\text{blau}}{[Co(CNS)_4](NH_4)_2}$$

Auf Zusatz von Wasser verschwindet die blaue Färbung und die rote Farbe des Kobaltsalzes kommt zum Vorschein. Versetzt man aber die Lösung mit Amylalkohol[1]) (oder ein Gemisch von gleichem Volumen Amylalkohol und Äther) und schüttelt, so färbt sich der oben schwimmende Amylalkohol blau. Die Reaktion ist so empfindlich, daß die Blaufärbung noch deutlich erkennbar ist, wenn die Lösung nur $^2/_{100}$ *mgr* Kobalt enthält. Die blaue Lösung zeigt überdies ein charakteristisches Absorptionsspektrum.[2]) Nickelsalze bewirken keine Färbung des Amylalkohols. Ist aber Eisen in der Ferriform zugegen, so entsteht das rote $Fe(CNS)_3$, das ebenfalls vom Amylalkohol mit roter Farbe aufgenommen wird, wodurch die blaue Kobaltfärbung undeutlich wird, ja unter Umständen nicht mehr erkannt werden kann. Versetzt man aber die Lösung tropfenweise mit verdünnter Sodalösung und schüttelt, so wird das $Fe(CNS)_3$ unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zuerst zersetzt, so daß die Blaufärbung der Kobaltverbindung zum Vorschein tritt.

Nachweis von Spuren von Kobalt in Nickelsalzen.

Zur Prüfung eines Nickelsalzes auf Kobalt versetzt man die Lösung einer größeren Menge desselben mit konzentrierter Ammonrhodanatlösung und schüttelt mit einigen Kubikzentimetern eines Gemisches von Amylalkohol und Äther aus. Ist die oben schwimmende Amylalkoholätherschicht farblos, so enthält das Nickelsalz weder Eisen noch Kobalt; ist die Schicht rot oder rötlich, so ist Eisen vorhanden. In diesem Falle fügt man einige Tropfen verdünnter Sodalösung hinzu und schüttelt wieder; bei Anwesenheit von Kobalt wird die Amylalkoholätherschicht jetzt deutlich blau.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird sowohl in der Oxydation- als auch in der Reduktionsflamme blau gefärbt. Hält man die Perle längere Zeit in die obere Reduktionsflamme, so gelingt es, das Kobalt schließlich zu Metall zu reduzieren, wodurch die Perle wie bei Nickel grau wird.

---

[1]) T. T. Morrell zeigte zuerst, daß Kobaltsalze mit Ammonrhodanat eine Blaufärbung geben, die auf Zusatz von Wasser verschwindet, aber auf Zusatz von Alkohol wiederhergestellt wird. Zeitschr. anal. Chem. 16, 251 und Pharm. Zentralhalle 17, 394.

[2]) Wolff, Zeitschr. anal. Chem. 18, 38.

Am Kohlensodastäbchen geben die Kobaltverbindungen graues magnetisches Metall, das mittels eines magnetischen Messers, wie in der Einleitung, Seite 29, geschildert, von der Kohle getrennt und auf Filtrierpapier in Salzsäure gelöst und getrocknet wird. Das Papier wird hiebei blau gefärbt (Unterschied von Nickel). Fügt man dann Natronlauge hinzu und setzt der Einwirkung des Bromdampfes aus, so entsteht schwarzes Kobaltihydroxyd, $Co(OH)_3$.

Zink = Zn. At.-Gew. = 65·4.

Sp. Gew. = 6·9. F. P. = 419° C. S. P. = 930° C.

Vorkommen. Zinkspat, auch Galmei genannt ($ZnCO_3$), isomorph dem Calcit ($CaCO_3$) etc.; Zinkblende (ZnS), regulär, spaltbar nach ∞ O; Kieselzinkerz ($Zn_2SiO_4 + H_2O$), rhombisch, hemimorph, auch Hemimorphit genannt; Rotzinkerz (ZnO), hexagonal, und Franklinit [$(FeO_2)_2$ (Fe, Mn, Zn)], regulär.

Das metallische Zink ist bläulichweiß. Bei niedriger Temperatur und bei ca. 200° C ist es so spröde, daß es pulverisiert werden kann, bei 110—150° C ist es duktil und läßt sich zu Draht ausziehen und zu Blech auswalzen.

Das Zink löst sich in allen Säuren leicht auf; in Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure unter Wasserstoffentwicklung:

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Salpetersäure löst es unter Bildung von Nitrat; dabei wird kein Wasserstoff entwickelt, sondern dieser wird verbraucht zur Reduktion der überschüssigen Salpetersäure. Die Reduktionsprodukte sind verschieden je nach der Konzentration der verwendeten Säure; konzentrierte Säure wird zu Stickoxyd (NO), verdünnte zu Ammoniak reduziert:

$$2\,HNO_3 + 6\,H = 4\,H_2O + 2\,NO \quad \text{(konzentriert)}$$
$$HNO_3 + 8\,H = 3\,H_2O + NH_3 \quad \text{(verdünnt)}$$

Das Lösen des Zinks in der konzentrierten Säure haben wir uns wie folgt vorzustellen. Zuerst entsteht das Nitrat unter Entwicklung von Wasserstoff:

$$3\,Zn + 6\,HNO_3 = 3\,Zn(NO_3)_2 + 3\,H_2$$

und letzterer reduziert im Entstehungszustande die Salpetersäure zu Stickoxyd:

$$2\,HNO_3 + 6\,H = 4\,H_2O + 2\,NO$$

Zusammengefaßt formuliert sich der Vorgang:

$$3\,Zn + 8\,HNO_3 = 3\,Zn(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

Eine ähnliche Reaktion spielt sich beim Lösen des Zinks in verdünnter Salpetersäure ab:

$$4\,Zn + 10\,HNO_3 = 4\,Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\,H_2O$$

Wie das Aluminium, so löst sich auch das Zink in Kali- und Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Salzen, Zinkaten:

$$Zn + 2\,KOH = Zn(OK)_2 + H_2$$

Das Zink bildet nur ein Oxyd **ZnO**. Dasselbe stellt ein weißes, unschmelzbares Pulver dar, das in der Hitze gelb, beim Erkalten wieder weiß wird.

Das Zinkoxyd löst sich leicht in Säuren unter Bildung von Zinksalzen:

$$ZnO + H_2SO_4 = H_2O + ZnSO_4$$

Wir kennen nur eine Reihe von Zinksalzen, in welchen das Zink immer als zweiwertiges Element auftritt.

Die meisten Zinksalze sind weiß. In Wasser lösen sich das Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat, die übrigen sind darin unlöslich, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kalium- und Natriumhydrat** fällen weißes, gallertartiges Zinkhydroxyd:

$$Zn\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2\,KOH = 2\,KCl + Zn\begin{matrix}-OH\\ -OH\end{matrix}$$

leicht löslich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Zinkaten:

$$Zn\begin{matrix}-OH\\ -OH\end{matrix} + 2\,KOH = 2\,H_2O + Zn\begin{matrix}-OK\\ -OK\end{matrix}\ ^{1)}$$

Das Zinkhydroxyd verhält sich daher wie das Aluminiumhydroxyd nicht nur als Base, sondern auch als schwache Säure.

Durch Kochen einer verdünnten Lösung eines Zinkates findet Hydrolyse statt; das Zinkhydroxyd fällt aus:

$$Zn\begin{matrix}-OK\\ -OK\end{matrix} + 2\,HOH \rightleftarrows 2\,KOH + Zn\begin{matrix}-OH\\ -OH\end{matrix}$$

Enthält die Lösung viel Kalium- oder Natriumhydroxyd, so findet keine Abscheidung von Zinkhydroxyd statt.

2. **Ammoniak** fällt aus ammonsalzfreien, neutralen Lösungen Zinkhydroxyd, leicht löslich in Ammonsalzen, ganz wie bei Magnesium, Nickel, Kobalt, Mangan und Eisen:

---

[1]) Nach A. Hantzsch (Z. f. anorg. Ch. XXX, 1902, pag. 289) befindet sich das Zink in der alkalischen Lösung nicht als Zinkat, sondern wahrscheinlich als Zinkhydroxyd in der hydrosolen Form.

$$ZnCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

Das Zinkhydroxyd löst sich außerdem in Ammoniak, ebenfalls unter Bildung von komplexem Zinkammoniumhydroxyd:

$$Zn(OH)_2 + 6\,NH_3 = [Zn(NH_3)_6](OH)_2$$

Bei Anwesenheit von Ammonsalzen bilden sich die entsprechenden Salze:

$$Zn(OH)_2 + 2\,NH_4Cl + 4\,NH_3 = [Zn(NH_3)_6]Cl_2 + 2\,H_2O$$

3. **Alkalikarbonate** fällen weißes, basisches Karbonat von wechselnder Zusammensetzung wie bei Magnesium (Seite 58).

4. **Ammonkarbonat** ebenso, nur ist der Niederschlag im Überschuß löslich. Anwesenheit von Ammonsalzen verhindert die Fällung.

5. **Baryumkarbonat** fällt in der Kälte kein Zink, beim Kochen wird alles Zink als basisches Karbonat gefällt.

6. **Natriumphosphat** fällt gallertartiges tertiäres Zinkphosphat, das bald kristallinisch wird und sich in Säuren und Ammoniak löst:

$$4\,Na_2HPO_4 + 3\,ZnCl_2 = 6\,NaCl + 2\,NaH_2PO_4 + Zn_3(PO_4)_2$$

7. **Schwefelwasserstoff** fällt aus neutralen Mineralsalzlösungen unvollständig weißes Schwefelzink:[1])

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows 2\,HCl + ZnS$$

Das Schwefelzink ist in Mineralsäuren löslich, daher ist obige Reaktion umkehrbar. Je verdünnter die Lösung, um so vollständiger ist die Fällung, jedoch nie quantitativ. In Essigsäure ist das Schwefelzink unlöslich. Versetzt man daher die Mineralsalzlösung mit einem Alkaliacetat und leitet Schwefelwasserstoff ein, so wird alles Zink als Sulfid niedergeschlagen:

$$ZnCl_2 + 2\,NaC_2H_3O_2 + H_2S = 2\,NaCl + 2\,HC_2H_3O_2 + ZnS$$

8. **Schwefelammonium** schlägt aus neutralen oder alkalischen Zinklösungen alles Zink als amorphes Sulfid nieder:

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2S = 2\,NH_4Cl + ZnS$$

Das Zinksulfid läßt sich schlecht filtrieren, es geht leicht durch das Filter, besonders beim Auswaschen. Diese Erscheinung zeigen fast alle Metallsulfide und viele andere amorphe Stoffe, wie Tonerde, Titansäure, Wolframsäure u. a. m. Sie existieren in einer löslichen Form als Hydrosol und in einer unlöslichen als Hydrogel. Das Hydrosol kann man auf verschiedene Weise in das Hydrogel verwandeln: durch Fällung mit konzentrierten Salzlösungen, durch Kochen, durch Zusatz von Säuren.

[1]) Vgl. L. Brunner, Theorie der H_2S-Fällung der Metalle, Bull. de l'academie des sciences de Cracovie Juli 1906, S. 603.

Will man daher das Zinksulfid filtrieren, so führt man die Fällung in der Hitze, bei Gegenwart von vielem Salz,[1]) am besten Ammonsalz, aus und wäscht mit Chlorammoniumlösung, der man etwas Essigsäure zufügt.

9. Cyankalium erzeugt eine weiße Fällung von Cyanzink, löslich im Überschuß des Fällungsmittels:

$$ZnCl_2 + 2\,KCN = 2\,KCl + Zn(CN)_2$$
$$\text{und } Zn(CN)_2 + 2\,KCN = [Zn(CN)_4]K_2$$

Das Zinkkaliumcyanid wird durch Säuren und Alkalisulfide leicht zersetzt.

$$[Zn(CN)_4]K_2 + 2\,HCl = 2\,KCl + 2\,HCN + Zn(CN)_2$$
$$[Zn(CN)_4]K_2 + (NH_4)_2S = 2\,KCN + 2\,NH_4CN + ZnS$$

10. Ferrocyankalium fällt weißes Zinkferrocyanid $Zn_2(Fe(CN)_6]$, das sich mit überschüssigem Ferrocyankalium zu unlöslichem Zinkkaliumferrocyanid verbindet:

$$[Fe(CN)_6]K_4 + 2\,ZnCl_2 = 4\,KCl + [Fe(CN)_6] \begin{matrix} = Zn \\ = Zn \end{matrix}$$

$$3\,[Fe(CN)_6]Zn_2 + Fe(CN)_6K_4 = 2\,[Fe(CN)_6] \begin{matrix} \diagup K \\ = Zn \\ \diagdown Zn \end{matrix} \quad [Fe(CN_6] \begin{matrix} \diagup Zn \\ = Zn \\ \diagdown K \end{matrix}$$

Die Bildung des letzteren Körpers spielt eine wichtige Rolle bei der maßanalytischen Bestimmung des Zinks nach der Methode von Galetti.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, erhält man, wegen der leichten Flüchtigkeit des Zinks, kein Metallkorn, sondern einen Oxydbeschlag, der in der Hitze gelb, in der Kälte weiß ist.

Zinkoxyd oder solche Verbindungen, welche beim Glühen in Oxyd übergehen, geben, mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und geglüht, eine grüne unschmelzbare Masse: Rinnmanns Grün. Man führt diese Reaktion, wie bei Aluminium angegeben (Seite 80), aus.

Zn O. CoO.
Kobaltzinkat.

[1]) Säuren dürfen selbstverständlich in großer Menge in diesem Falle nicht verwendet werden, weil Zinksulfid darin löslich ist.

Trennung der Metalle der III. Gruppe von den Alkalien und alkalischen Erden.

Die Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe von denen der Alkalien und Erdalkalien geschieht durch Fällung mittels Schwefelammonium bei Gegenwart von Salmiak. Enthält aber die zu untersuchende Lösung Phosphorsäure, Oxalsäure oder auch viel Borsäure, so würden durch Ammoniak resp. Ammonsulfid Calcium, Strontium, Baryum und Magnesium als Phosphate resp. Oxalate oder Borate mit den Gliedern der Schwefelammoniumgruppe niedergeschlagen werden. Dieser besondere Fall wird beim „Gange der Analyse" näher erörtert werden.

Die Trennung der Metalle der Gruppe III geschieht nach den Tabellen II, III, IV, Seite 142 ff.

II. oder Schwefelwasserstoff-Gruppe.

Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut, Kadmium, Arsen, Antimon, Zinn [Gold, Platin, Selen, Tellur, Vanadium, Wolfram, Molybdän, Thallium].

Quecksilber = Hg. At.-Gew. = 200·0.

Amant. $HgCl_2$
Hg_2

Sp. Gew. = 13·595. F. P. = — 39·4° C. S. P. = 357° C.

Vorkommen. Das Quecksilber kommt in der Natur hauptsächlich als rhomboedrisch kristallisierender Zinnober **HgS** vor, und zwar entsprechen alle Lagerstätten des Zinnobers der Bildung durch aufsteigende Quellen. Nach G. F. Becker[1]) scheidet sich der Zinnober aus gelöstem Sulfosalz aus. Man findet Zinnober im Sinter heißer Quellen auf Island und in den Klüften des Solfatarengebietes in Californien. Die reichsten Zinnoberlagerstätten sind jene von Neu-Almaden in Californien, wo der Zinnober im Serpentin vorkommt, von Almaden in Spanien, Idria in Krain und Moschellandsberg in der Rheinpfalz. Fast überall findet man neben Zinnober auch gediegenes Quecksilber in kleineren Mengen. Ferner kommt Quecksilber als wesentlicher Bestandteil mancher Fahlerze vor.

Das metallische Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall; es erstarrt bei —39·4° C und siedet bei 357° C, also etwas oberhalb dem Siedepunkte der Schwefelsäure 338° C. Das Quecksilber löst sich nicht in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, dagegen in heißer konzentrierter

[1]) Geology of the Quicksilver Deposits of the Pacific slope. Washington 1888.

Tabelle II. **Trennung von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink.**

Man versetzt die salmiakhaltige Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtriert und wäscht 3mal mit Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelammonium zugefügt hat, aus. Die erhaltenen Sulfide „klatscht" man in eine Porzellanschale ab, übergießt mit kalter doppeltnormaler Salzsäure, rührt mit einem Glasstabe um, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt wird, und filtriert.

Rückstand (CoS, NiS).

Man prüft den Rückstand auf Kobalt, indem man eine kleine Probe in der Boraxperle erhitzt:

Eine blaue Perle zeigt Kobalt an.

Zur Prüfung auf Nickel löst man eine kleine Probe des Sulfides in wenigen Tropfen Königswasser, dampft zur Trockene, löst in wenig Wasser, fügt Cyankalium tropfenweise bis zur völligen Lösung des entstehenden Niederschlages zu, fügt 2—3 *ccm* Natronlauge hinzu und leitet in die kalte Lösung Chlor ein (Vgl. Seite 129.) Bei Anwesenheit von Nickel entsteht nach wenigen Minuten eine schwarze Fällung von $Ni(OH)_3$.

NB. War beim Prüfen auf Kobalt die Perle braun, so ist die Anwesenheit des Nickels erwiesen; ein weitere Prüfung ist unnötig. Es können aber geringe Kobaltmengen zugegen sein. Um diese zu konstatieren, löst man eine größere Menge des Niederschlages in Königswasser, verdampft zur Trockene, löst in möglichst wenig Wasser, fügt eine konzentrierte Kaliumnitritlösung hinzu, säuert mit Essigsäure an und läßt 12 Stunden stehen. Ein gelber kristallinischer Niederschlag von $[Co(NO_2)_6]K_3$ zeigt Kobalt an. (Vgl. Seite 135.)

Noch besser lassen sich geringe Kobaltmengen nach der Vogelschen Reaktion (Seite 135) nachweisen. Zu diesem Zwecke versetzt man die wässerige Lösung des Eindampfrückstandes mit einer konzentrierten Lösung von Ammonrhodanat und schüttelt mit einigen Kubikzentimetern einer Mischung von gleichen Teilen Amylalkohol und Äther aus. Färbt sich die obenauf schwimmende Amylalkoholätherlösung blau, so ist Kobalt anwesend.

Lösung ($MnCl_2$, $ZnCl_2$ und Spuren von $NiCl_2$).

Man kocht die Lösung bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs, fällt mit starker Kalilauge und filtriert:

Niederschlag [$Mn(OH)_2$ mit wenig $Ni(OH)_2$]. **Lösung** [$Zn(OK)_2$].

a) Man löst in wenig Salzsäure, verdampft zur Trockene, löst in wenig Wasser, fügt einige Tropfen Cyankalium hinzu, verdünnt stark mit Wasser, fügt $(NH_4)_2S$ hinzu und kocht:

Eine fleischrote Fällung von MnS zeigt Mangan an.

b) Man löst eine kleine Probe des Niederschlages in konzentrierter Salpetersäure, fügt eine Messerspitze Bleiperoxyd hinzu, kocht und verdünnt mit etwas Wasser. f. f. ro.

Die überstehende Lösung färbt sich bei Gegenwart von Mangan rot.

c) Man schmilzt eine kleine Probe des Niederschlages mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech.

Die Schmelze erscheint bei Anwesenheit von Mangan grün.

Löst man die grüne Schmelze in wenig Wasser und säuert mit einigen Tropfen Essigsäure an, so färbt sich die grüne Lösung rot.

Man säuert mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein:

Ein weißer Niederschlag von ZnS zeigt Zink an.

Der Niederschlag wird filtriert, gewaschen und ein kleiner Teil desselben auf Filtrierpapier, das in einer Platinspirale festgehalten wird, gebracht, mit Salpetersäure behandelt, zur Trockene verdampft, mit verdünnter Kobaltnitratlösung befeuchtet und geglüht.

Eine grüne unschmelzbare Masse (Rinnmanns Grün) zeigt Zink an.

Tabelle III. **Erste Trennung sämtlicher Glieder der Schwefelammoniumgruppe.**

(Bei Anwesenheit von viel Kobalt anzuwenden.)

Die neutrale salmiakhaltige Lösung der Chloride wird bei Siedetemperatur tropfenweise mit farblosem Schwefelammonium versetzt, bis keine weitere Fällung entsteht. Man filtriert den entstandenen Niederschlag, bestehend aus: FeS, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$, UO_2S, MnS, NiS, ZnS ab und behandelt mit kalter, doppeltnormaler Salzsäure in einer Porzellanschale, rührt um, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr auftritt, und filtriert.

A. **Rückstand** [CoS, NiS].

Nach Tabelle II zu untersuchen.

B. **Lösung** [$FeCl_2$, UO_2Cl_2, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $MnCl_2$, (Spuren $NiCl_2$), $ZnCl_2$].

Man dampft auf ein kleines Volumen ein, oxydiert mit 1—2 *ccm* konz. Salpetersäure, fügt Natronlauge hinzu bis zur stark alkalischen Reaktion, kocht und filtriert.

C. **Rückstand** [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $U_2O_7Na_2$, $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$].

D. **Lösung** [$Al(ONa)_3$, $Zn(ONa)_2$].

Man löst in möglichst wenig konz. Salzsäure, verdünnt ein wenig mit heißem Wasser und kocht mehrere Minuten, fügt Chlorammonium hinzu, fällt kochend mit Ammoniak, bis letzteres eben vorwaltet, und filtriert möglichst rasch.

E. **Niederschlag** [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $(NH_4)_2\ U_2O_7$].

F. **Lösung** [$MnCl_2$ und Spuren $NiCl_2$].

Man löst in möglichst wenig konz. HCl, fügt viel Ammoniumkarbonat hinzu, erwärmt bis zum beginnenden Sieden (ja nicht lange kochen![1]) u. filtriert:

L. **Niederschlag** [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$].

M. **Lösung** [$UO_2(CO_3)_3$] $(NH_4)_4$

Eisen und Chrom werden nach Tabelle I, Seite 112, nachgewiesen.

Uran wird nach Tabelle I, Seite 112, nachgewiesen.

Mangan wird nach Tabelle II, Seite 142, nachgewiesen.

Man säuert mit Salzsäure an, fügt Ammoniak im Überschuß hinzu und filtriert.

G. **Niederschlag** [$Al(OH)_3$].

H. **Lösung** [$Zn(NH_3)_6Cl_2$].

Der weiße, gallertartige Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Aluminium an. Man konstatiert durch die Thénards Blau Reaktion, Seite 80.

Man säuert mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. Ein weißer Niederschlag von ZnS zeigt Zink an. Man konstatiert durch die Rinnmanns Grün Reaktion, Tabelle II, Seite 142.

[1]) Vgl. Seite 108, Fußnote 1.

Tabelle IV. Zweite Trennung sämtlicher Glieder der Schwefelammoniumgruppe.

(Bei Anwesenheit von nur wenig Kobalt oder bei Abwesenheit desselben anzuwenden.)

Die Metalle seien als Chloride zugegen. Man oxydiert mit etwas Salpetersäure, um eventuell vorhandenes Ferrosalz zu Ferrisalz[1]) zu oxydieren. Nach der Oxydation erhitzt man längere Zeit zum Sieden, um alles freie Chlor[2]) zu verjagen, fügt 20 *ccm* Chlorammoniumlösung hinzu, fällt bei Siedetemperatur mit möglichst wenig Ammoniak und filtriert rasch.

A. **Niederschlag** [$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $U_2O_7(NH_4)_2$].[3])		B. **Lösung** [$MnCl_2$, $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$].	
Man löst in möglichst wenig konz. Salzsäure, verdünnt etwas mit Wasser, fällt mit überschüssigem Natronhydrat und filtriert:		Man fällt mit farblosem Schwefelammonium und filtriert:	
C. **Niederschlag** [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Na_2U_2O_7$].	D. **Lösung** [$Al(ONa)_3$].	E. **Niederschlag** [MnS, ZnS, NiS, CoS].	F. **Lösung**
Wird nach Tabelle III E, Seite 143, untersucht.	Man säuert mit Salzsäure an und fällt mit Ammoniak: Eine weiße, gallertartige Fällung zeigt Aluminium an. Man konstatiert durch die Thénards Blau Reaktion, S. 80.	Man verarbeitet den Niederschlag nach Tabelle II, Seite 142.	Die Lösung enthält nur Glieder der folgenden Gruppen; sie wird hier nicht weiter berücksichtigt.

[1]) Man erkennt, ob die Oxydation des Ferrosalzes vollständig ist, indem man eine herausgenommene Probe mit Ferricyankalium versetzt, wobei keine Spur von Blau- oder Grünfärbung (Turnbulls Blau) entstehen darf. Man führt diese Reaktion auf einem Porzellantiegeldeckel aus.

[2]) Freies Chlor, entstanden durch die Einwirkung der Salpetersäure auf vorhandene Salzsäure oder Chloride. Entfernt man das Chlor nicht, so fällt das Mangan (Nickel und Kobalt) auf Zusatz von Ammoniak mit dem Eisenhydroxyd als $Mn = O \begin{smallmatrix} /OH \\ \backslash OH \end{smallmatrix}$, $Ni(OH)_3$ und $Co(OH)_3$ aus.

[3]) Bei Anwesenheit von viel Mangan enthält dieser Niederschlag immer etwas davon; es ist dann anzuraten, die durch Ammoniak entstehende Fällung zu filtrieren, zu waschen, dann in Salzsäure zu lösen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Das Filtrat der zweiten Fällung fügt man zu Lösung B.

Noch viel schlimmer als Mangan verhält sich Kobalt. Dieses läßt sich, wenn in bedeutender Menge zugegen, sogar nach viermaliger Fällung nicht mittels Ammoniak vom Eisen etc. trennen, weil die ammoniakalische Lösung sehr rasch Sauerstoff aus der Luft anzieht, wodurch sich $Co(OH)_3$ bildet. In diesem Falle ist es immer besser, die Trennung nach Tabelle III vorzunehmen.

Schwefelsäure, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Bildung von Merkuro- oder Merkurisulfat, je nachdem das Metall oder die Säure sich im Überschuß befindet. Die Bildung des Merkurisulfates geschieht nach den Gleichungen:

$$Hg + H_2SO_4 = HgO + H_2O + SO_2$$
$$HgO + H_2SO_4 = HgSO_4 + H_2O.$$

Bromwasserstoffsäure greift das Quecksilber kaum an; in Jodwasserstoffsäure löst sich das Metall leicht unter Wasserstoffentwicklung:

$$Hg + 4\,HJ = [HgJ_4]H_2 + H_2$$

Das eigentliche Lösungsmittel für Quecksilber ist die Salpetersäure.

Löst man das Metall in konzentrierter, heißer Salpetersäure, so entsteht das Merkurinitrat:

$$3\,Hg + 8\,HNO_3 = 3\,Hg(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

Läßt man aber die Salpetersäure in der Kälte auf überschüssiges Quecksilber einwirken, so bildet sich das Merkuronitrat:

$$Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2$$

Von Chlor wird das Quecksilber unter Bildung von Calomel (Merkurochlorid) angegriffen:

$$Hg_2 + Cl_2 = Hg_2Cl_2$$

Das Quecksilber bildet zwei Oxyde:

das gelbe und rote Merkurioxyd HgO und
das schwarze Merkurooxyd Hg_2O.

Beide Oxyde sind Basenanhydride, von denen sich zwei Salzreihen ableiten:

die Merkurisalze, welche die Gruppe $\begin{matrix} Hg< \\ Hg— \end{matrix}$ und

die Merkurosalze, welche die Gruppe $\begin{matrix} | \\ Hg— \end{matrix}$

enthalten.

Wir besprechen zunächst die beständigeren Merkurisalze.

A. Merkurisalze.

Die Merkurisalze sind meistens farblos. Das Jodid ist rot und gelb. Durch Erhitzen des roten, tetragonal kristallisierenden Quecksilberjodids erhält man ein gelbes Sublimat, bestehend aus rhombischen Nadeln, welche allmählich in die rote tetragonale Modifikation übergehen; rasch, ja fast sprungweise

erfolgt dieser Übergang durch Reiben. Dies ist eine allgemeine Eigenschaft isodimorpher Körper; die *symmetrischere Form ist fast immer die beständigere*.

Das Sulfid ist schwarz oder rot.

Das *Merkurichlorid* ist löslich in Wasser, und zwar lösen 100 Teile Wasser:

bei	10^0	20^0	50^0	80^0	100^0
	6·57	7·39	11·34	24·3	53·96 *gr* $HgCl_2$

In salzsäurehaltigem Wasser ist das Merkurichlorid viel leichter löslich als in Wasser, und zwar nimmt die Löslichkeit mit der Konzentration der Salzsäure zu, wahrscheinlich unter Bildung der komplexen Säure $[HgCl_4]H_2$.

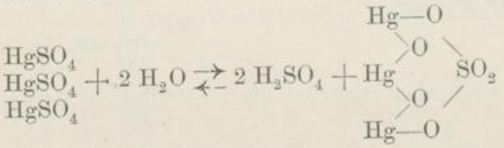
In Alkohol und Äther ist das Merkurichlorid viel leichter löslich als in Wasser; 1 Teil Salz löst sich in 3 Teilen Alkohol und 15·1 Teilen Äther auf.

Die wässerige Lösung des Merkurichlorides leitet den Strom schlecht; es ist nur in geringer Menge elektrolytisch dissoziiert und verhält sich in seinen Reaktionen ganz abweichend vom Nitrat, dessen wässerige Lösung ein guter Leiter und demgemäß reich an Merkuriionen ist. In noch höherem Grade als das Chlorid verhält sich das Cyanid verschieden vom Nitrat, wie wir weiter unten zeigen werden.

Das Merkuribromid ist schwer löslich in Wasser (94 Teile Wasser lösen bei 9^0 1 Teil des Bromids), leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Äther. Das Jodid ist noch schwerer löslich.

Die Halogenverbindungen des Quecksilbers gehen leicht mit den Halogenverbindungen der Alkalien komplexe Verbindungen von großer Beständigkeit ein.

Ferner ist für die Quecksilberverbindungen charakteristisch die Leichtigkeit, mit welcher sie hydrolytisch gespalten werden, unter Bildung von unlöslichen basischen Salzen. So zerfällt das Sulfat mit viel Wasser, besonders leicht in der Wärme in ein gelbes unlösliches basisches Salz:



$$\begin{array}{l}HgSO_4\\HgSO_4\\HgSO_4\end{array} + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2SO_4 + Hg\begin{array}{l}\quad Hg—O\\ \quad >O \diagdown\\ \qquad\qquad SO_2\\ \quad >O \diagup\\ \quad Hg—O\end{array}$$

In Salzsäure löst sich das basische Sulfat leicht.

Auch das Merkurinitrat erleidet mit Wasser hydrolytische Spaltungen, unter Bildung von in Wasser mehr oder weniger unlöslichen basischen Salzen, je nach der Massenwirkung des Wassers. Das neutrale Salz geht mit Wasser in basisches Salz über nach der Gleichung:

$$Hg\begin{matrix}NO_3\\NO_3\end{matrix} + HOH \rightleftarrows HNO_3 + Hg\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix}$$

$$\text{oder } 2\,Hg(NO_3)_2 + 2\,HOH \rightleftarrows O\begin{matrix}Hg-OH\\Hg-NO_3\end{matrix} + 3\,HNO_3$$

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende Lösungen von Merkurichlorid und Merkurinitrat.

1. **Kaliumhydroxyd** fällt gelbes Merkurioxyd:

$$Hg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}KOH\\KOH\end{matrix} = 2\,KCl + H_2O + HgO$$

Die Hydroxyde der edlen Metalle sind äußerst unbeständig; sie spalten meist in der wässerigen Lösung Wasser ab und gehen in wasserfreies Oxyd über.

$$Hg\begin{matrix}NO_3\\NO_3\end{matrix} + 2\,KOH = 2\,KNO_3 + H_2O + HgO$$

Fügt man zu einer Merkurichloridlösung Kalilauge in ungenügender Menge, so entsteht eine rotbraune Fällung von basischem Chlorid:

$$\begin{matrix}Hg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\\Hg\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\end{matrix} + \begin{matrix}KOH\\KOH\end{matrix} = 2\,KCl + H_2O + \begin{matrix}Hg\begin{matrix}Cl\\\diagdown\end{matrix}\\O\\Hg\begin{matrix}\diagup\\Cl\end{matrix}\end{matrix}$$

$$\text{und } 3\,HgCl_2 + 4\,KOH = 4\,KCl + 2\,H_2O + Hg_3O_2Cl_2$$

Das Merkurioxyd ist leicht löslich in Säuren.

2. **Ammoniak** erzeugt in einer Lösung von Merkurichlorid eine weiße Fällung von Merkuriamidochlorid:

$$Hg\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H\\NH_3\end{matrix}\Big|NH_2\Big| = NH_4Cl + Hg\begin{matrix}-NH_2\\-Cl\end{matrix}$$

Diese Verbindung, das sogenannte „unschmelzbare Präzipitat“, verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Es ist

löslich in Säuren und in heißer Ammonchloridlösung, in letzterer unter Bildung des schmelzbaren Präzipitats:

$$Hg\begin{matrix}-NH_2\\-Cl\end{matrix} + NH_4Cl = Hg\begin{matrix}-NH_3 - Cl\\-NH_3 - Cl\end{matrix}$$

Läßt man Ammoniak auf Merkurinitrat einwirken, so resultieren stets weiße Oxyamidoverbindungen:

$$Hg\begin{matrix}-NO_3\\-NO_3\end{matrix}\ Hg\begin{matrix}-NO_3\\-NO_3\end{matrix} + 4\,NH_3 + H_2O = 3\,NH_4NO_3 + O\begin{matrix}Hg\\ \diagup\ \diagdown\\ Hg\end{matrix}NH_2-NO_3$$

3. **Kaliumjodid** erzeugt einen roten Niederschlag von Merkurijodid:

$$HgCl_2 + 2\,KJ = 2\,KCl + HgJ_2$$

löslich im Überschuß von Jodkalium, unter Bildung eines farblosen komplexen Salzes:

$$HgJ_2 + 2\,KJ = [HgJ_4]K_2$$

Die Lösung dieses Salzes enthält keine Merkuriionen, denn sie gibt mit Kali- oder Natronlauge keine Fällung.

Die alkalische Lösung des Merkurikaliumjodides ist das Neßlersche Reagens, das zur Nachweisung geringer Spuren von Ammoniak dient. Es bildet sich hiebei die braune gefärbte Verbindung:

$O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2-J$ [1]) welche sich im Überschuß der Neßlerschen Lösung mit intensiv gelber Farbe löst. (Vgl. Seite 51.)

4. **Alkalikarbonat** fällt, sowohl aus dem Chlorid wie aus dem Nitrat, in der Kälte rotbraunes, basisches Karbonat:

$$4\,HgCl_2 + 4\,Na_2CO_3 = 8\,NaCl + 3\,CO_2 + C\begin{matrix}\diagup O-Hg-O-Hg\\ =O\\ \diagdown O-Hg-O-Hg\end{matrix}\!\!>O$$

das beim Kochen, unter Abgabe von Kohlendioxyd, in gelbes Merkurioxyd übergeht.

5. **Alkalibikarbonate** erzeugen in Merkurichloridlösungen keine Fällung, wohl aber in Merkurinitratlösungen:

$$4\,Hg(NO_3)_2 + 8\,NaHCO_3 =$$
$$= 8\,NaNO_3 + 4\,H_2O + 7\,CO_2 + Hg_4O_3CO_3$$

6. **Schwefelwasserstoff** erzeugt in Merkurisalzlösungen eine weiße, durch gelb über braun in schwarz übergehende Fällung.

Die weiße Verbindung entsteht nach dem Schema:

---

[1]) Hofmann & Marburg, Ann. 305, S. 191.

$$\begin{matrix} Hg^{-Cl}_{-Cl} \\ Hg^{-Cl}_{-Cl} \\ Hg^{-Cl}_{-Cl} \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>\!S \!\!>\!S = 4\,HCl + \begin{matrix} Cl \\ Hg \\ Hg \\ Hg \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!S \!\!>\!S$$

weiß

Durch weitere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs erhält man schließlich das schwarze Merkurisulfid:

$$Hg_3Cl_2S_2 + H_2S = 2\,HCl + 3\,HgS$$

Das Quecksilbersulfid ist in verdünnten, kochenden Säuren unlöslich. Heiße starke Salpetersäure verwandelt es allmählich in weißes $Hg_3S_2(NO_3)_2$:

$$9\,HgS + 8\,HNO_3 = 2\,NO + 3\,S + 4\,H_2O + 3\,Hg_3S_2(NO_3)_2$$

das durch längeres Kochen in das Nitrat übergeführt und gelöst wird.

Durch Königswasser wird es leicht unter Bildung von Chlorid und Abscheidung von Schwefel gelöst:

$$3\,HgS + 6\,HCl + 2\,HNO_3 = 3\,HgCl_2 + 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O$$

In Schwefelammonium, Kali- und Natronlauge ist das Quecksilbersulfid unlöslich, dagegen leicht löslich in Schwefelkalium:

$$HgS + K_2S = Hg^{-SK}_{-SK}$$

Durch Wasser wird diese Verbindung vollständig hydrolytisch gespalten, indem sich Merkurisulfid und Kaliumhydroxyd bilden:

$$Hg^{-SK}_{-SK} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O \rightleftarrows KOH + KSH + HgS$$

daher ist es stets notwendig, die Lösung des Schwefelquecksilbers, entweder mittels viel Schwefelkalium oder mit wenig Schwefelkalium und viel Kalilauge, vorzunehmen; man muß die Hydrolyse zurückdrängen.

Dadurch, daß Hg^{-SK}_{-SK} so leicht durch Wasser gespalten wird, erklärt man das Vorkommen des Zinnobers in der Natur; in der Tiefe entsteht die Sulfoverbindung, welche durch Quellwasser zu Tage befördert und nach obiger Gleichung zersetzt wird.

7. **Cyankalium** erzeugt in Merkurichloridlösung keine Fällung, weil das Merkuricyanid, so wie das Merkurichlorid, mit Chloralkalien leicht lösliche, komplexe Verbindungen liefert. Man kennt:

$$HgCl_2 + KCl = [HgCl_3]K$$
$$HgCl_2 + 2\,KCl = [HgCl_4]K_2$$
$$Hg(CN)_2 + KCl = [Hg(CN)_2Cl]K$$
$$Hg(CN)_2 + 2\,KCl = [Hg(CN)_2Cl_2]K_2$$
$$Hg(CN)_2 + 2\,KCN = [Hg(CN)_4]K_2$$

In konzentrierter Merkurinitratlösung erzeugt Cyankalium eine Fällung von Merkuricyanid:

$$Hg(NO_3)_2 + 2\,KCN = 2\,KNO_3 + Hg(CN)_2$$

das sich in viel Wasser und in Cyankalium löst.

Das Quecksilbercyanid ist das einzige wasserlösliche Cyanid der schweren Metalle. Es löst Quecksilberoxyd merklich auf, unter Bildung der komplexen Verbindung: $O\begin{cases}Hg-CN\\Hg-CN\end{cases}$. Das Quecksibercyanid wird weder durch Alkalikarbonate noch durch ätzende Alkalien gefällt, weil das Quecksilberoxyd in Cyankalium und Cyanquecksilber löslich ist. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es nicht zersetzt, wohl aber durch Halogenwasserstoffsäuren, und zwar am schwersten durch Chlorwasserstoff, am leichtesten durch Jodwasserstoff; durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefelquecksilber:

$$Hg(CN)_2 + H_2S = 2\,HCN + HgS$$

8. **Neutrale Alkalichromate** geben, sowohl in Merkurichlorid- als in Merkurinitratlösungen, eine gelbe Fällung von Merkurichromat, die nach einigem Stehen, rascher beim Kochen, rot wird, wahrscheinlich unter Bildung von basischem Salz.

9. **Alkalidichromate** erzeugen in Merkurichloridlösung keine, in Merkurinitratlösung eine gelbbraune Fällung.

10. **Ferrosulfat** reduziert Merkurinitrat beim Kochen zu Metall:

$$3\,Hg(NO_3)_2 + 6\,FeSO_4 = 2\,Fe(NO_3)_3 + 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 3\,Hg$$

Merkurichlorid und ebenso das Cyanid werden durch Ferrosalze nicht reduziert.

11. **Zinnchlorür** reduziert Merkurisalze zunächst zu weißem, unlöslichem Merkurochlorid (Calomel):

$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

und bei weiterer Einwirkung zu Metall:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2$$

Das metallische Quecksilber scheidet sich hiebei als graues Pulver ab. Gießt man die überstehende Flüssigkeit ab und kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, so erhält man das Quecksilber in deutlich sichtbaren Tropfen.

12. Kupfer, Zink und Eisen fällen Quecksilber aus seinen Salzlösungen:

$$HgCl_2 + Fe = FeCl_2 + Hg$$ [1])
$$HgCl_2 + Cu_2 = Cu_2Cl_2 + Hg$$

Bringt man einen Tropfen Quecksilbersalzlösung, sei es Merkuro- oder Merkurisalz, auf ein Stück blankes Kupferblech, so entsteht ein grauer Fleck, der nach dem Trocknen und Reiben silberglänzend wird.

B. Merkurosalze.

Die Merkurosalze enthalten alle die zweiwertige Merkurogruppe: $\begin{array}{l} Hg- \\ | \\ Hg- \end{array}$ und gehen mehr oder weniger leicht, unter Abspaltung von Metall, in Merkurisalze über. Die sauerstoffhaltigen Salze werden, wie die Merkurisalze, in wässeriger Lösung leicht in basische Salze verwandelt, so zerfällt das Nitrat nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} Hg—NO_3 \\ | \\ Hg—NO_3 \end{array} + HOH = HNO_3 + \begin{array}{l} Hg—NO_3 \\ | \\ Hg—OH \end{array}$$

Das Merkurochlorid (Calomel) ist unlöslich in Wasser und Salzsäure, löslich in Salpetersäure und Königswasser.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kalilauge** erzeugt eine schwarze Fällung von Merkurooxyd:

$$\begin{array}{l} Hg—NO_3 \\ | \\ Hg—NO_3 \end{array} + 2\,KOH = 2\,KNO_3 + \begin{array}{l} Hg \\ | \quad > O \\ Hg \end{array}$$

2. **Ammoniak** erzeugt eine schwarze Fällung von Merkuriaminsalz und metallischem Quecksilber:

$$2 \begin{array}{l} Hg—NO_3 \\ | \\ Hg—NO_3 \end{array} + 4\,NH_3 + H_2O =$$

$$= 3\,(NH_4)NO_3 + O \begin{array}{l} Hg \\ > \\ Hg \end{array} > NH_2 — NO_3 + Hg_2$$

Daß diese Fällung wirklich metallisches Quecksilber enthält, kann man leicht konstatieren, indem man etwas davon auf reines Gold reibt, wodurch silberglänzendes Goldamalgam entsteht.

---

[1]) Diese Reaktion wird verwendet, um neben FeO metallisches Eisen nachzuweisen. (Vgl. Seite 99.)

Das Chlorid gibt mit Ammoniak Merkuriaminsalze, unter Abscheidung von Quecksilber:

$$\begin{array}{l} Hg-Cl \\ | \\ Hg-Cl \end{array} + 2\,NH_3 = NH_4Cl + Hg\begin{array}{l} -NH_2 \\ -Cl \end{array} + Hg$$

Durch Kochen des schwarzen Niederschlages mit verdünnter Salzsäure oder konzentrierter Chlorammoniumlösung geht das Merkuriaminsalz in Lösung, unter Hinterlassung von Quecksilbertropfen.

3. **Alkalikarbonate** geben zuerst eine gelbliche Fällung von Karbonat, das rasch grau wird, indem es in Merkurioxyd, metallisches Quecksilber und Kohlendioxyd zerfällt:

$$Hg_2(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = 2\,NaNO_3 + Hg_2CO_3$$
$$\text{und } Hg_2CO_3 = HgO + Hg + CO_2$$

4. **Ammonkarbonat** erzeugt dieselben Fällungen wie Ammoniak.

5. **Schwefelwasserstoff** erzeugt sofort eine schwarze Fällung von Merkurisulfid und Quecksilber (Unterschied von Merkurisalzen):

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = 2\,HNO_3 + HgS + Hg$$

Der schwarze Niederschlag löst sich nicht vollständig in Schwefelkalium; das Quecksilber bleibt ungelöst, dagegen löst es sich in Alkalipolysulfid auf.

6. **Salzsäure und lösliche Chloride** fällen weißes Merkurochlorid (Calomel):

$$\begin{array}{l} Hg-NO_3 \\ | \\ Hg-NO_3 \end{array} + \begin{array}{l} HCl \\ \\ HCl \end{array} = 2\,HNO_3 + \begin{array}{l} Hg-Cl \\ | \\ Hg-Cl \end{array}$$

unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in starker Salpetersäure und in Königswasser. Durch längeres Kochen des Calomels mit Wasser wird es grau, indem es in geringer Menge in Merkurichlorid und Quecksilber zerfällt.

Durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure geht es in Merkurisulfat über, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff:

$$Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 = 2\,HCl + Hg_2SO_4$$
$$Hg_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + SO_2 + 2\,HgSO_4$$

7. **Neutrales Kaliumchromat** fällt in der Hitze rotes Merkurochromat. (Vgl. Seite 91.)

$$Hg_2(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = 2\,KNO_3 + Hg_2CrO_4$$

8. **Jodkalium** fällt grünes Merkurojodid:

$$Hg_2(NO_3)_2 + KJ = 2\,KNO_3 + Hg_2J_2$$

löslich im Überschuß des Fällungsmittels, unter Bildung von Merkurikaliumjodid und Abscheidung von Quecksilber:

$$\begin{array}{l} Hg—J \\ | \\ Hg—J \end{array} + 2\,KJ = [HgJ_4]K_2 + Hg$$

9. **Cyankalium** fällt metallisches Quecksilber unter Bildung von löslichem Merkuricyanid:

$$Hg(NO_3)_2 + 2\,KCN = 2\,KNO_3 + Hg(CN)_2 + Hg$$

10. **Zinnchlorür** fällt graues metallisches Quecksilber:

$$\begin{array}{l} Hg—NO_3 \\ | \\ Hg—NO_3 \end{array} + SnCl_2 + 2\,HCl = 2\,HNO_3 + SnCl_4 + Hg_2$$

Reaktionen des Quecksilbers auf trockenem Wege.

Die meisten Quecksilberverbindungen sublimieren beim Erhitzen im Glührohr:

Merkurichlorid schmilzt zuerst und geht dann leicht in Dampf über, der sich an den kälteren Wandungen kristallinisch kondensiert.

Merkurochlorid sublimiert; das Sublimat ist fast weiß, ein wenig ins Graue spielend, indem es in geringer Menge unter Abspaltung von Quecksilber in Merkurichlorid übergeht.

Das Merkurijodid liefert ein gelbes Sublimat, welches beim Reiben mit einem Glasstab rot wird.

Die Sauerstoffverbindungen liefern alle (mehr oder weniger vollständig) Metall.

Das Sulfid liefert ein schwarzes Sublimat.

Alle Quecksilberverbindungen, mit Soda gemischt und im Glührohr erhitzt, liefern einen grauen Spiegel, bestehend aus feinen Tröpfchen Quecksilber. Um die Tröpfchen bequem sehen zu können, wickelt man etwas Fließpapier um einen Glasstab und reibt damit den Spiegel. Die kleinen Tröpfchen fließen dann zusammen zu größeren Tropfen, die am Papier haften und aus dem Glase entfernt werden können.

Blei = Pb. At.-Gew. = 206·9.

Sp. Gew. = 11·36—11·39. F. P. = 322° C. S. P. = 1600° C.

Vorkommen. Bleiglanz oder Galenit (PbS), regulär; Cerussit oder Weißbleierz ($PbCO_3$), rhombisch, isomorph dem Aragonit ($CaCO_3$); Anglesit ($PbSO_4$), rhombisch, isomorph dem Anhydrit ($CaSO_4$), dem Cölestin ($SrSO_4$) und dem Baryt ($BaSO_4$); Pyromorphit oder Grünbleierz, hexagonal (pyr. hem.),

($Pb_5(PO_4)_3Cl$); Mimetesit ($Pb_5(AsO_4)_3Cl$); Vanadinit ($Pb_5(VO_4)_3Cl$). Die drei letzten Minerale sind isomorph und gehören der Apatitgruppe an. — Ferner seien erwähnt der Wulfenit ($PbMoO_4$), tetragonal, isomorph dem Stolzit ($PbWO_4$) und der monosymmetrische Krokoit ($PbCrO_4$).

Das Blei ist ein blaugraues Metall. Es wird von allen Säuren angegriffen. Da aber die meisten Bleisalze in Wasser sehr schwer löslich sind, so überzieht sich das Metall in der Regel mit einer Salzschicht, welche es vor weiterer Einwirkung der Säure schützt. So wird Blei von verdünnter Schwefelsäure sofort nach der Gleichung:

$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2$$

angegriffen. Da aber das entstandene Bleisulfat in verdünnter Schwefelsäure so gut wie unlöslich ist, so hört die Reaktion sehr bald auf. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung der „Bleikammer" in der Schwefelsäurefabrikation und der „Bleipfannen" zur Konzentration der verdünnten „Kammersäure". Diese letztere Operation darf erfahrungsgemäß nicht zu weit getrieben, die Säure darf nicht weiter als bis zu 78—82% in der Bleipfanne konzentriert werden, weil die schützende Bleisulfatdecke in heißer, konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von löslichem Bleibisulfat:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = \begin{matrix} SO_4 - H \\ \diagdown \\ Pb \\ \diagup \\ SO_4 - H \end{matrix}$$

gelöst wird, und dann die heiße konzentrierte Schwefelsäure auf das blanke Blei weiter lösend einwirkt:

$$Pb + 3\,H_2SO_4 = SO_2 + 2\,H_2O + \begin{matrix} SO_4 - H \\ \diagdown \\ Pb \\ \diagup \\ SO_4 - H \end{matrix}$$

Ganz ähnlich verhält sich das Blei bei der Behandlung mit Salzsäure. Es bildet sich dabei an der Oberfläche eine schützende Bleichloridschicht, die sich in heißer konzentrierter Salzsäure, unter Bildung von $[PbCl_3]H$ löst. Das Blei löst sich daher in konzentrierter Salzsäure:

$$2\,Pb + 6\,HCl = 2\,[Pb\,Cl_3]H + H_2$$

Flußsäure greift ebenfalls das Blei an, unter Bildung einer schützenden Decke von Bleifluorid, die sich in Flußsäure nicht löst. Daher wendet man zur Destillation von Flußsäure Bleiretorten an und ebenso zur Darstellung von Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure.

Salpetersäure ist das eigentliche Lösungsmittel für Blei. Das Bleinitrat ist in starker Salpetersäure unlöslich, daher löst sich Blei in zu starker Salpetersäure nicht; man muß sie stets so stark mit Wasser verdünnen, daß das gebildete Bleinitrat sich nicht ausscheidet.

Das Blei bildet folgende Oxydationsstufen:

Bleisuboxyd	Bleioxyd (Bleiglätte)	Bleisesquioxyd
Pb_2O	PbO	Pb_2O_3
Rotes Bleioxyd (Mennige)		Bleidioxyd
Pb_3O_4		PbO_2

Von diesen Oxyden ist das PbO allein ein Basenanhydrid;[1]) von ihm leiten sich die Bleisalze ab, worin das Blei als zweiwertiges Metall auftritt. Das Bleioxyd PbO, oder die Bleiglätte, ist ein gelbes Pulver, das bei Rotglut schmilzt, und bei langsamem Abkühlen zu tetragonalen Kristallen (Nadeln) erstarrt. Das Bleioxyd ist in Wasser in geringer Menge mit alkalischer Reaktion, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Das Bleisuboxyd Pb_2O entsteht als samtschwarzes Pulver beim Erhitzen des Oxalats auf ca. 300° C:

$$2\,PbC_2O_4 = 3\,CO_2 + CO + Pb_2O$$

Erhitzt man das Bleisuboxyd an der Luft, so wird es leicht zu Bleioxyd oxydiert.

Das Bleidioxyd PbO_2 muß als Anhydrid der Säuren:

$$Pb\begin{cases}-OH\\-OH\\-OH\\-OH\end{cases} \quad \text{oder} \quad Pb\begin{cases}=O\\=O\end{cases}$$

Orthobleisäure Metableisäure

aufgefaßt werden, ähnlich wie SiO_2, SnO_2, CO_2, MnO_2 als Anhydride der Kiesel-. Zinn-, Kohlen und manganigen Säure. Die Säure $Pb{=}O{\begin{cases}OH\\OH\end{cases}}$ entsteht durch Oxydation des Bleihydroxyds ($Pb(OH)_2$) in alkalischer Lösung mittels Hypochloriten, Chlor, Brom, Wasserstoffperoxyd oder Kaliumpersulfat:

[1]) Es ist zwar ein Bleitetracetat $Pb(C_2H_3O_2)_4$ bekannt.

$$Pb\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2\,NaOH + Cl_2 = H_2O + 2\,NaCl + Pb{=}O\begin{matrix}/OH\\\backslash OH\end{matrix}$$

Die sich abscheidende braune Metableisäure geht bei 100° C in das Anhydrid über, das sich durch Glühen, unter Sauerstoffentwicklung, in gelbes Bleioxyd verwandelt. Die beiden übrigen Oxyde des Bleies: Pb_2O_3 und Pb_3O_4 müssen als Salze der Bleisäure aufgefaßt werden, Pb_2O_3 als Salz der Metableisäure:

$Pb{=}O\begin{matrix}/O\\\backslash O\end{matrix}\rangle Pb$ und Pb_3O_4 als Salz der hypothetischen Orthobleisäure:

$$Pb\begin{matrix}/O\rangle Pb\\-O/\\-O\rangle Pb\\\backslash O/\end{matrix}$$

Pb_2O_3 erhält man als gelben Niederschlag durch mäßige Oxydation einer alkalischen Bleioxydlösung mittels Hypochloriten, Halogenen, Wasserstoffperoxyd oder Persulfaten:

$$2\,Pb\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2\,NaOH + Cl_2 = 2\,NaCl + 3\,H_2O + Pb_2O_3$$

und die rote Mennige, Pb_3O_4, durch längeres Erhitzen von Bleioxyd oder Bleikarbonat bei ca. 430° C an der Luft:

$$3\,PbO + O = Pb_3O_4$$

Beide Körper verhalten sich chemisch ganz genau wie Salze, indem sie bei Behandeln mit Salpetersäure, unter Ausscheidung der schwachen, braunen Bleisäure, Bleinitrat liefern; ähnlich wie das Karbonat Bleinitrat und Kohlensäure liefert:

$$PbO\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle Pb + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + PbO\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

$$CO\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle Pb + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + CO\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\,[CO_2 + H_2O]$$

$$Pb\begin{matrix}/O\rangle Pb\\\langle O\\O\rangle\\\backslash O\rangle Pb\end{matrix} + 4\,HNO_3 = 2\,Pb(NO_3)_2 + H_2O + PbO\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Diese salzartigen Oxyde [1]) sind denen des Mangans völlig analog; sie entwickeln mit Salzsäure Chlor, indem die freigesetzte Bleisäure sich wie ein Peroxyd verhält:

---

[1]) Außer den Bleisalzen der Bleisäure sind auch Alkali- und Erdalkalisalze bekannt: K_2PbO_3, Ca_2PbO_4 etc.

$$PbO_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + PbCl_2 + Cl_2$$
$$Pb_2O_3 + 6\,HCl = 3\,H_2O + 2\,PbCl_2 + Cl_2$$
$$Pb_3O_4 + 8\,HCl = 4\,H_2O + 3\,PbCl_2 + Cl_2$$

Reaktionen der Bleisalze auf nassem Wege.

Die Bleisalze sind in Wasser schwer- bis unlöslich, lösen sich aber alle in verdünnter Salpetersäure. Sehr schwer löslich ist das geschmolzene Bleichromat.

1. **Kalium- und Natriumhydroxyd** fällt weißes Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$:

$$Pb\left\langle\begin{matrix}NO_3\\NO_3\end{matrix}\right. + 2\,KOH = 2\,KNO_3 + Pb\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

das sich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von salzartigen Verbindungen, Plumbiten, löst:

$$Pb(OH)_2 + KOH = H_2O + Pb\begin{matrix}-OH\\-OK\end{matrix}\ ^{1)}$$

Auch in reinem Wasser löst sich das $Pb(OH)_2$ in geringen Mengen auf, nicht aber in kohlensäurehaltigem Wasser. Die wässerige Lösung des Bleihydroxyds reagiert schwach alkalisch.

2. **Ammoniak** fällt weißes Hydroxyd, unlöslich im Überschuß.

3. **Alkalikarbonate** fällen weißes basisches Bleikarbonat: Alkalibikarbonate fällen reines Karbonat.

4. **Natriumphosphat** fällt weißes Bleiphosphat:

$$3\,Pb(NO_3)_2 + 4\,Na_2HPO_4 = 2\,NaH_2PO_4 + 6\,NaNO_3 + Pb_3(PO_4)_2$$

unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salpetersäure, Kali- oder Natronlauge.

5. **Cyankalium** fällt weißes Bleicyanid, unlöslich im Überschuß.

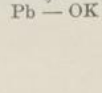
6. **Chlorwasserstoff** oder **lösliche Chloride** fällen aus mäßig konzentrierten Lösungen flockiges, weißes Bleichlorid:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,HCl = 2\,HNO_3 + PbCl_2$$

schwer löslich in kaltem Wasser (135 Teile Wasser lösen 1 Teil $PbCl_2$), leichter in siedendem; beim Abkühlen der Lösung scheidet sich dasselbe in Form von glänzenden Nadeln oder Blättchen wieder aus. In konzentrierter Salzsäure und in konzentrierten Lösungen

---

[1]) Nach A. Hantzsch, Z. f. anorg. Ch. XXX (1902), S. 289, enthält die alkalische Lösung das Blei als bleiameisensaures Kalium:



von Chloralkalien ist das Bleichlorid viel leichter löslich als in Wasser, weil es mit diesen Körpern komplexe Verbindungen eingeht, die aber beim Verdünnen mit Wasser zersetzt werden, unter Abscheidung von Bleichlorid.

7. **Jodkalium** fällt gelbes Bleijodid:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,KJ = 2\,KNO_3 + PbJ_2$$

Das Bleijodid ist in Wasser viel schwerer löslich als das Chlorid; 194 Teile siedendes Wasser lösen 1 Teil Bleijodid zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abkühlen das Bleijodid in Form von goldgelben Blättchen ausscheidet.

In konzentrierter Jodwasserstoffsäure und in Alkalijodidlösungen löst sich das Bleijodid reichlich auf, unter Bildung von Bleijodwasserstoffsäure: $[PbJ_3]H$ oder deren Salzen, z. B. $[PbJ_3]K$, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser zersetzt werden, unter Abscheidung des Bleijodids.

8. **Alkalichromate** erzeugen eine gelbe Fällung von Bleichromat:

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = 2\,KNO_3 + PbCrO_4$$

und $2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,KC_2H_3O_2 + 2\,HC_2H_3O_2 + 2\,PbCrO_4$

Das Bleichromat ist in Essigsäure unlöslich, löslich in Salpetersäure und Kalilauge.

9. **Schwefelwasserstoff** erzeugt aus den verdünntesten Bleilösungen, sowohl aus schwach sauren wie aus alkalischen, eine schwarze Fällung von Bleisulfid:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = 2\,HNO_3 + PbS$$

Aus salzsäurehaltigen Lösungen entsteht, meist nur vorübergehend, ein orangeroter Niederschlag von Bleisulfochlorid:

$$2\,PbCl_2 + H_2S = 2\,HCl + \begin{matrix} Pb - Cl \\ > S \\ Pb - Cl \end{matrix}$$

das durch mehr Schwefelwasserstoff sofort in schwarzes Bleisulfid übergeht; das Bleichlorid verhält sich also ganz ähnlich wie die Merkurisalze (Seite 148) Schwefelwasserstoff gegenüber.

Bleisulfid ist in verdünnter, kochender doppeltnormaler Salpetersäure löslich, unter Bildung von Bleinitrat und Abscheidung von Schwefel:

$$3\,PbS + 8\,HNO_3 = 3\,Pb(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,S$$

Meistens geht hiebei die Oxydation etwas weiter, indem ein Teil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydiert wird, wobei das in Wasser fast unlösliche Bleisulfat entsteht. Die Menge der ge-

bildeten Schwefelsäure, daher auch des Bleisulfates, nimmt mit der Konzentration der Salpetersäure zu.

Bleisulfid ist auch in starker Salzsäure löslich:

$$PbS + 2\,HCl = PbCl_2 + H_2S$$

10. **Schwefelsäure** und **lösliche Sulfate** scheiden aus Bleisalzen weißes, schwerlösliches Bleisulfat ab:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + PbSO_4$$

1 Teil Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 22800 Teilen Wasser; in schwefelsäurehaltigem Wasser ist das Salz noch schwerer löslich, in Alkohol unlöslich. In Salpetersäure wird das Bleisulfat sehr merklich und in heißer, konzentrierter Salzsäure vollständig gelöst. Beim Abkühlen der salzsauren Lösung scheiden sich Nadeln von Bleichlorid aus.

Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Bleisulfat, wie Seite 154 bereits erwähnt, in der Hitze leicht, in der Kälte immerhin reichlich, unter Bildung des sauren Bleisulfates, das durch Verdünnen der Lösung mit Wasser zersetzt wird unter Abscheidung von Bleisulfat. Fast alle Schwefelsäure des Handels enthält Bleisulfat gelöst. Um dasselbe nachzuweisen, verdünnt man 200—300 *ccm* der konzentrierten Säure mit dem gleichen Volumen Wasser und läßt 12 Stunden stehen, wobei das gelöste Bleisulfat sich als weißes Pulver abscheidet.

Bleisulfat ist außer in Säuren leicht in ätzenden Alkalien und in den Ammonsalzen vieler organischer Säuren löslich. Letzteres Verhalten ist für den Analytiker von großer Wichtigkeit, weil wir hierin ein Mittel haben, das Bleisulfat von Baryumsulfat, Kieselsäure etc. zu trennen, indem letztere Körper ungelöst bleiben.

Als Lösungsmittel wendet man meistens Ammonacetat und Ammontartrat bei Gegenwart von Ammoniak an.

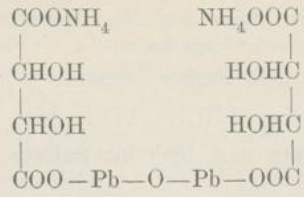
Die Lösung des Bleisulfates mittels einer konzentrierten Lösung von Ammonacetat ist nicht ganz aufgeklärt; vielleicht geht das Blei als basisches Bleiacetat in Lösung:

$$2\,PbSO_4 + 2\,(NH_4)C_2H_3O_2 + 2\,NH_4OH = O\left\langle\begin{matrix} Pb - C_2H_3O_2 \\ Pb - C_2H_3O_2 \end{matrix}\right. + \\ + 2\,(NH_4)_2SO_4 + H_2O.$$

Aus dieser Lösung wird das Blei durch Kaliumchromat und durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt.

Bleisulfat löst sich nach Kahlenberg[1]) in Ammontartrat bei Gegenwart von Ammoniak unter Bildung von:

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch. 17, S. 590.



Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle erhitzt, geben alle Bleiverbindungen ein duktiles Metallkorn, umgeben von einem gelben Oxydbeschlag. Am Kohlensodastäbchen erhält man nur ein duktiles Metallkorn.

Bleigläser werden beim Erhitzen in der Reduktionsflamme schwarz, infolge von ausgeschiedenem Blei.

Wismut = Bi. At.-Gew. 208·0.

Anorm. Bi_2O_3
Bi_2S_3

Sp. Gew. = 9·8. F. P. = 268° C. S. P. = ca. 1435° C.

Vorkommen. Das Wismut findet sich meist gediegen, eingesprengt auf Nickel- und Kobalterzgängen. Von untergeordneter Bedeutung sind folgende Erze:

Wismutocker (Bi_2O_3); Wismutglanz (Bi_2S_3); Kupferwismutglanz ($Bi_2S_4Cu_2$); Wismutspat ($3\,[CO_3][BiOH]$, $5\,Bi(OH)_2$).

Das Wismut ist ein sprödes, rötlichweißes Metall, welches in Rhomboedern kristallisiert. Das Lösungsmittel für Wismut ist, wie für fast alle Metalle, die Salpetersäure. Salzsäure greift das Wismut nicht an und Schwefelsäure löst es nur in der Wärme.

Das Wismut bildet zwei Oxydationsstufen:

Wismuttrioxyd und Wismutpentoxyd

Bi_2O_3	Bi_2O_5
gelb	braun

Das Wismut ist entweder drei oder fünfwertig, wie Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon.

Das Wismuttrioxyd ist ein Basenanhydrid,[1]) von welchem sich die Wismutsalze ableiten. Das Wismutpentoxyd, ein brauner Körper, spielt die Rolle eines Säureanhydrids, indem es eine Säure von der

[1]) Das Wismuttrioxyd verhält sich unter Umständen wie eine schwache Säure (vgl. Seite 162 Fußnote).

Formel $HBiO_3$, entsprechend der Metaphosphorsäure, liefert. Salze dieser Säure sind in reinem Zustande nicht erhalten worden. Das Bi_2O_5 verliert beim Glühen Sauerstoff und geht über in gelbes Bi_2O_3; in Salzsäure gelöst, entwickelt es Chlor und bildet Salze des dreiwertigen Wismuts:

$$Bi_2O_5 + 10\,HCl = 5\,H_2O + 2\,Bi\begin{matrix}/\,Cl\\ -\,Cl\\ \backslash\,Cl\end{matrix} + 2\,Cl_2$$

Die vom Bi_2O_3 sich ableitenden Wismutsalze sind meistens farblos und alle in viel Wasser unlöslich, weil sie von letzterem stets hydrolytisch gespalten werden unter Bildung von unlöslichen basischen Salzen; so wird das Chlorid durch Wasser quantitativ als Wismutoxychlorid gefällt:

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,HCl + Bi\begin{matrix}=O\\ -\,Cl\end{matrix}$$

unlöslich in Weinsäure (Unterschied von Antimon).

Durch Salzsäure wird das Wismutoxychlorid leicht gelöst. Der Vorgang wird durch obige Gleichung im Sinne von rechts nach links versinnlicht. Die Reaktion ist also umkehrbar, wobei die Massenwirkung des Wassers resp. der Salzsäure bestimmend ist für den Verlauf der Reaktion von rechts nach links oder umgekehrt. Versetzt man daher eine schwach saure Lösung von $BiCl_3$ mit Wasser, so entsteht sofort die weiße Fällung des Oxychlorids. Fügt man sorgfältig noch mehr Salzsäure hinzu, so löst sich der Niederschlag wieder auf, um auf erneuten Wasserzusatz wieder auszufallen etc. Wie das Chlorid, verhalten sich die übrigen Wismutsalze. — Das Nitrat liefert zuerst eine amorphe Fällung von $BiONO_3$:

$$Bi\begin{matrix}/\,NO_3\\ -\,NO_3\\ \backslash\,NO_3\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\!>\!O \rightleftarrows 2\,HNO_3 + Bi\begin{matrix}=O\\ -\,NO_3\end{matrix}$$

das durch mehr Wasser noch basischer und kristallinisch wird:

$$\begin{matrix}/\!/\,O\\ Bi-NO_3\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}/\,OH\ ^{1)}\\ Bi-NO_3\end{matrix}$$

$$Bi-NO_3 + HOH \rightleftarrows HNO_3 + \begin{matrix}>O\\ Bi=O\end{matrix}$$

$$\backslash\!\backslash\,O$$

Diese Verbindung ist das Magisterium Bismuti oder Bismutum subnitricum, welches in der Pharmazie Verwendung findet.

Reaktionen der Wismutsalze auf nassem Wege.

1. **Kaliumhydroxyd** fällt in der Kälte weißes Wismuthydroxyd:

$$BiCl_3 + 3\,KOH = 3\,KCl + Bi(OH)_3$$

[1]) Für andere basische Salze vergleiche: G. H. Rutten, Zeitsch. f. anorg. Ch. (1902), S. 342.

das beim Kochen schwachgelblich gefärbt wird, indem es unter Wasserabspaltung in ein wasserärmeres Hydrat übergeht:

$$Bi(OH)_3 = H_2O + Bi\overset{\diagup\!\!\diagup O}{-}OH$$

Beide Hydrate sind im Überschuß des Fällungsmittels nicht löslich, [1]) dagegen leicht in Säuren.

Versetzt man die alkalische Lösung, worin das Hydrat suspendiert ist, mit Chlor, Brom, Hypochloriten, Wasserstoffperoxyd, so färbt sich das weiße oder gelbliche Hydrat braun, indem es in Wismutsäure übergeführt wird:

$$Bi\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2\,NaOH + 2\,Cl = 2\,NaCl + H_2O + Bi\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ = O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

2. **Ammoniak** fällt weißes basisches Salz, nicht Hydroxyd, und zwar wechselt die Zusammensetzung des Salzes mit der Konzentration und Temperatur.

3. **Alkalikarbonate** fällen, je nach der Konzentration und Temperatur, verschiedene basische Karbonate; eines derselben entsteht nach der Gleichung:

$$2\,BiCl_3 + 3\,Na_2CO_3 + HOH = 6\,NaCl + CO_2 + 2\,Bi\begin{matrix}=CO_3\\ -OH\end{matrix}$$

4. **Natriumphosphat** fällt weißes, pulveriges Phosphat, unlöslich in verdünnter Salpetersäure, schwer löslich in Salzsäure:

$$2\,Na_2HPO_4 + BiCl_3 = 3\,NaCl + NaH_2PO_4 + BiPO_4$$

5. **Cyankalium** fällt weißes Hydroxyd, kein Cyanid.

Es entsteht jedenfalls zuerst das Cyanid, das aber durch Wasser vollständig hydrolytisch gespalten wird:

$$BiCl_3 + 3\,KCN = 3\,KCl + Bi(CN)_3$$
$$Bi(CN)_3 + 3\,HOH = 3\,HCN + Bi(OH)_3$$

6. **Kaliumdichromat** fällt gelbes Bismutyldichromat:

$$\begin{matrix}CrO_2-OK\\ \diagdown O\\ CrO_2-OK\end{matrix} + \begin{matrix}\diagup Cl\\ Bi-Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\diagdown O + \begin{matrix}\diagup Cl\\ Bi-Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\diagdown O = 4\,HCl^{2)} + 2\,KCl + \begin{matrix}CrO_2-O(Bi=O)^{3)}\\ \diagdown O\\ CrO_2-O(Bi=O)\end{matrix}$$

---

[1]) In äußerst konzentrierter Kali- oder Natronlauge löst sich das $Bi(OH)_3$ namentlich beim Erwärmen auf. Beim Abkühlen der Lösung fällt es zum Teil wieder aus und auf Zusatz von Wasser fällt alles wieder aus. Das Wismuthydroxyd verhält sich also, ähnlich dem Antimon, wie eine schwache Säure.

[2]) Man wendet einen Überschuß von $K_2Cr_2O_7$ an, um die lösende Wirkung der Salzsäure aufzuheben: $K_2Cr_2O_7 + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2Cr_2O_7$.

[3]) Die einwertige Gruppe $-(Bi=O)$ pflegt man Bismutyl zu nennen.

löslich in Mineralsäure, unlöslich in Kali- oder Natronlauge (Unterschied von Blei).

7. **Schwefelwasserstoff** fällt braunes Sulfid Bi_2S_3:

$$2\,BiCl_3 + 3\,H_2S = 6\,HCl + Bi_2S_3$$

unlöslich in kalten, verdünnten Mineralsäuren und Schwefelalkalien, löslich in heißer, verdünnter Salpetersäure und in kochender, konzentrierter Salzsäure.

8. **Alkalistannite** (alkalische Lösung von Zinnchlorür) geben eine schwarze Fällung von metallischem Wismut.[1]) Diese sehr empfindliche Reaktion wird wie folgt ausgeführt. Man versetzt einige Tropfen Zinnchlorür ($SnCl_2$) mit Kalilauge, bis die entstandene weiße Fällung sich klar gelöst hat, und fügt hiezu die Wismutlösung in der Kälte, wobei sofort, nach dem Umschütteln, der schwarze Niederschlag auftritt. Dabei spielen sich folgende Reaktionen ab:

$SnCl_2 + 2\,KOH = 2\,KCl + Sn(OH)_2$ (weißer Niederschlag)

$Sn(OH)_2 + 2\,KOH = 2\,H_2O + Sn(OK)_2$ (Kaliumstannit, klare Lösung)

$2\,BiCl_3 + 6\,KOH = 6\,KCl + 2\,Bi(OH)_3$

$2\,Bi(OH)_3 + 3\,Sn(OK)_2 = 3\,H_2O + 3\,\underset{\text{Kaliumstannat}}{SnO(OK)_2} + Bi_2$

Zusammengefaßt erhält man die Reaktionsgleichung:

$$3\,SnCl_2 + 2\,BiCl_3 + 18\,KOH = 12\,KCl + 9\,H_2O + 3\,SnO(OK)_2 + Bi_2$$

Bei der Ausführung dieser Reaktion vermeide man die Anwendung allzu konzentrierter Kalilauge und arbeite in der Kälte, weil sonst die Stannitlösung für sich eine schwarze Fällung geben könnte:

1. Bei Anwesenheit von viel Kalilauge scheidet sich metallisches Zinn ab:

$$2\,Sn\begin{matrix}-OK\\-OK\end{matrix} + HOH = Sn\begin{matrix}=O\\-OK\\-OK\end{matrix} + 2\,KOH + Sn$$

2. Ist nur wenig Kalilauge zugegen, so findet in der Kälte, erst nach sehr langem Stehen, Bildung von schwarzem Stannooxyd SnO statt; beim Kochen oft schnell:

$$Sn\begin{matrix}-OK\\-OK\end{matrix} + HOH = 2\,KOH + SnO$$

9. **Kaliumjodid** fällt schwarzes Wismutjodid:

$$BiCl_3 + 3\,KJ = 3\,KCl + BiJ_3$$

löslich im Überschuß des Fällungsmittels mit gelber bis orange Farbe:

$$BiJ_3 + KJ \rightleftarrows [Bi\,J_4]K$$

[1]) Vanino & Treubert, B. B. 1898, S. 1113.

Durch Verdünnen der Lösung mit nicht zu viel Wasser fällt schwarzes Jodid, welches aber durch mehr Wasser in orangefarbiges basisches Jodid übergeht:

$$BiJ_3 + H_2O = 2\,HJ + BiOJ$$

10. Metallisches Zink fällt aus Wismutlösungen metallisches Wismut:

$$2\,BiCl_3 + 3\,Zn = 3\,ZnCl_2 + Bi_2$$

Reaktionen auf trockenem Wege.

Wismutsalze färben die nicht leuchtende Flamme fahl grünweiß. Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, erhält man ein sprödes Metallkorn umgeben von einem gelben Beschlag von Wismutoxyd.

Erhitzt man eine sauerstoffhaltige Wismutverbindung in der oberen Reduktionsflamme (vgl. Seite 32) des Bunsenbrenners, so wird das Wismut zu Metall reduziert, das sich verflüchtigt und in der oberen Oxydationsflamme zu Oxyd verbrennt.

Hält man eine mit Wasser gefüllte, außen glasierte Porzellanschale dicht oberhalb der Oxydationsflamme, so setzt sich an dieselbe das Oxyd in Form einer kaum sichtbaren, schwach gelblichen Schicht an, die durch Behandeln mit Jodwasserstoff[1]) eine morgenrote Farbe annimmt, indem die Wismutjodwasserstoffsäure entsteht.

$$Bi_2O_3 + 8\,HJ = 3\,H_2O + 2\,[BiJ_4]H$$

Haucht man diesen Beschlag an, so verschwindet er und kommt nach dem Verdunsten des Wassers wieder zum Vorschein. Läßt man Ammoniak einwirken, indem man den Glasstöpsel einer Ammoniakflasche mit Ammoniak benetzt und so darauf bläst, daß der Dampf den Beschlag trifft, so wird letzterer schön orangerot gefärbt, infolge der Bildung des Ammoniumsalzes der Wismutjodwasserstoffsäure:

$$[BiJ_4]H + NH_3 = [BiJ_4](NH_4)$$

das ebenfalls verhauchbar ist.

Bestreicht man diesen Beschlag mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür, so scheidet sich schwarzes metallisches Wismut aus.

---

[1]) Den zu diesem Versuch nötigen Jodwasserstoff erhält man am einfachsten, indem man einen Bausch Asbest, der an einem Platindraht befestigt ist, mit weingeistiger Jodlösung tränkt und anzündet. Hält man den brennenden Bausch unterhalb der mit Wasser kalt gehaltenen Schale, so bildet sich genügend Jodwasserstoff, um das Wismutoxyd in die rote Jodverbindung überzuführen.

Kupfer = Cu. At.-Gew. = 63·44.

Sp. Gew. = 8·94. F. P. = 1080° C.

Vorkommen:

Gediegen, Cu, regulär

Cuprit (Rotkupfererz), Cu_2O, regulär

Kupferglanz, Cu_2S, rhombisch

Kupferkies $CuFeS_2$, tetragonal

Malachit

$$\begin{array}{l} Cu - OH \\ \quad\diagdown \\ \quad\quad CO_3 \\ \quad\diagup \\ Cu - OH \end{array}$$

monosymmetrisch, oft als Pseudomorphose nach Cuprit.

Kupferlasur

$$\begin{array}{l} Cu - OH \\ \quad\diagdown\!\!\diagup CO_3 \\ Cu \\ \quad\diagdown\!\!\diagup CO_3 \\ Cu - OH \end{array}$$

monosymmetrisch

Atakamit

$$\begin{array}{l} Cu - Cl \\ \quad\diagdown\!\!\diagup O \quad + H_2O \\ Cu - OH \end{array}$$

rhombisch

Das Kupfer ist ein hellrotes, duktiles Metall.

Lösungsmittel für das Kupfer ist die Salpetersäure:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 4\,H_2O + 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO$$

In Salzsäure löst sich blankes Kupfer nicht, dagegen wird es durch starken Bromwasserstoff, in der Hitze, unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Cuprobromwasserstoffsäure $[Cu_2Br_6]H_4$ gelöst:

$$Cu_2 + 2\,HBr = Cu_2Br_2 + H_2$$
$$Cu_2Br_2 + 4\,HBr \rightleftharpoons [Cu_2Br_6]H_4$$

Dabei färbt sich meistens im Anfange die Lösung dunkelviolett, infolge der Bildung des Cuprisalzes der Cuprobromwasserstoffsäure, weil das Kupfer oft oberflächlich etwas oxydiert ist; bald jedoch wird die Lösung farblos (Reduktion des Kupferbromids durch naszierenden Wasserstoff). Versetzt man diese Lösung mit Wasser, so fällt weißes Kupferbromür aus.

Von verdünnter Schwefelsäure wird das Kupfer nicht angegriffen, dagegen leicht durch konzentrierte, heiße Schwefelsäure unter Bildung von Cuprisulfat und Entwicklung von Schwefeldioxyd:

Es wird zunächst das Kupfer aut Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure zu Kupferoxyd oxydiert:

$$Cu + H_2SO_3O = \underbrace{H_2SO_3}_{H_2O + SO_2} + CuO$$

$$CuO + H_2SO_4 = H_2O + CuSO_4$$

Das Kupfer bildet zwei Oxyde:

das rote Cuprooxyd Cu_2O und das schwarze Cupri-oxyd CuO.

Beide Oxyde sind Basenanhydride, die mit Säuren zwei Salzreihen geben. Die Cuproreihe enthält die zweiwertige Cupro-gruppe: $\begin{matrix} Cu - \\ | \\ Cu - \end{matrix}$ während die Cuprireihe das einfache, zweiwertige Cupriatom $Cu <$ enthält.

A. Cuproverbindungen.

Die Cuproverbindungen sind äußerst unbeständig und gehen an der Luft rasch in Cupriverbindungen über. Von Cuprosalzen sind nur die der Halogene bekannt;[1]) diese sind farblos und in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in konz. Halogenwasserstoffsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Lösung enthält die unbeständigen Cuprohalogenwasserstoffsäuren, wahrscheinlich von der Formel $[Cu_2X_6]H_4$, in welcher X, Chlor, Brom oder Jod sein kann. Es sind Salze, entsprechend dieser Säure bekannt z. B. $[Cu_2Cl_6]K_4$.

Die Cuprohalogenwasserstoffsäuren färben sich an der Luft dunkel: Die Chlorverbindung braunschwarz, die Bromverbindung dunkelviolett, wahrscheinlich infolge der Bildung von Cuprisalzen der Cuprohalogenwasserstoffsäure.

Sehr wichtig ist das Verhalten der Cuprohalogenwasserstoffsäuren zu Kohlenoxyd; letzteres wird leicht absorbiert, unter Bildung der sehr labilen Verbindung Kohlenoxydkupferchlorür:

$$Cu_2Cl_2 + 2\,CO + 2\,H_2O \rightleftarrows Cu_2Cl_2,\ 2\,CO,\ 2\,H_2O$$

Durch Kochen der Lösung zerfällt die Verbindung wieder in Kohlenoxyd und Cuprochlorid.

Wegen der leichten Absorbierbarkeit des Kohlenoxyds durch Cuproverbindungen finden letztere in der Gasanalyse Verwendung.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, welche wie folgt bereitet wird: Man löst 2 *gr* Kupferoxyd in 25 *ccm* Salzsäure vom spez. Gew. 1·124, bringt die Lösung in ein Kölbchen von passender Größe, fügt 0·58 feinzerteiltes Kupfer

[1]) Cu_2SO_4 soll in Lösung existenzfähig sein. (?)

hinzu und eine vom Boden des Kölbchens bis zum Halse reichende Spirale von Kupferdraht, verschließt und läßt einige Tage stehen. Allmählich wird die anfänglich dunkle Lösung vollkommen farblos und kann dann zu den folgenden Reaktionen verwendet werden.

1. **Kaliumhydroxyd** erzeugt in der Kälte eine gelbe Fällung von Cuprohydroxyd:

$$\begin{array}{l} Cu—Cl \\ | \\ Cu—Cl \end{array} + 2\,KOH = 2\,KCl + \begin{array}{l} Cu—OH \\ | \\ Cu—OH \end{array}$$

das beim Kochen Wasser abspaltet und in das orangerote Cuprooxyd übergeht:

$$Cu_2(OH)_2 = H_2O + Cu_2O$$

2. **Schwefelwasserstoff** fällt schwarzes Cuprosulfid:

$$Cu_2Cl_2 + H_2S = 2\,HCl + Cu_2S$$

löslich in verdünnter, warmer Salpetersäure, unter Bildung von blauem Cuprinitrat und Ausscheidung von Schwefel:

$$3\,Cu_2S + 16\,HNO_3 = 8\,H_2O + 4\,NO + 3\,S + 6\,Cu(NO_3)_2$$

3. **Cyankalium** fällt weißes Cuprocyanid:

$$Cu_2Cl_2 + 2\,KCN = 2\,KCl + Cu_2(CN)_2$$

löslich im Überschuß unter Bildung von farblosem Cuprokaliumcyanid:

$$Cu_2(CN)_2 + 6\,KCN \rightleftarrows [Cu_2(CN)_3]K_6$$

Die Lösung enthält keine Cuproionen, sondern Cuprocyan- $[Cu_2(CN)_3]$ und Kaliumionen und gibt daher weder mit Kalilauge noch mit Schwefelwasserstoff eine Fällung. Von letzterem Umstand machen wir bei der Trennung des Kupfers von Kadmium Gebrauch.

Das Kaliumcuprocyanid geht, bei fortschreitender Verdünnung der Lösung mit Wasser in: $[Cu_2(CN)_4]K_2$, $[Cu_2(CN)_3H_2O]K$ und schließlich in $Cu_2(CN)_2$ über. Alle diese Verbindungen werden, sogar in festem Zustande, durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von schwarzem Schwefelkupfer zersetzt. Daraus geht hervor, daß der Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff nur dann vorgebeugt wird, wenn die Lösung viel Cyankalium enthält, d. h. mehr als nötig ist, um das Salz $[Cu_2(CN)_8]K_6$ zu erzeugen.

B. Cupriverbindungen.

Die Cuprisalze sind in wässeriger Lösung blau oder grün, in wasserfreiem Zustande weiß, gelb oder schwarz.

Das Chlorid, Nitrat, Sulfat und Acetat sind in Wasser löslich, die übrigen Salze meistens in Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kupfervitriol.

1. **Kaliumhydroxyd** erzeugt in der Kälte einen blauen Niederschlag von Cuprihydroxyd:[1])

$$CuSO_4 + 2\ KOH = K_2SO_4 + Cu(OH)_2$$

das beim Kochen in braunschwarzes, wasserärmeres Oxyd, vielleicht in das Anhydrid übergeht:

$$Cu(OH)_2 = H_2O + CuO$$

Bei Gegenwart von Weinsäure, Zitronensäure uud vielen anderen organischen Oxyverbindungen wird durch Alkalihydroxyde kein Kupfer gefällt, sondern die Lösung färbt sich intensiv blau. Versetzt man diese alkalische Lösung mit Traubenzucker, Aldehyden, arsenige Säure u. a. m., so fällt, namentlich in der Wärme, gelbes Cuprohydroxyd aus, das beim Kochen in rotes Cuprohydroxyd übergeht. Man nennt eine alkalische, weinsäurehaltige Kupfersalzlösung Fehlingsche Lösung. Sie wird bereitet durch Zusammengießen gleicher Raumteile oiner Lösung von 34·639 *g* kristalisiertem Kupfersulfat in 500 *ccm* Wasser und einer solchen von 173 *g* Seignettesalz und 52 *g* NaOH in 500 *ccm* Wasser. Diese Lösungen bewahrt man getrennt auf und mischt sie kurz vor dem Gebrauche. Die Fehlingsche Lösung ist ein Reagens auf vielen Zuckerarten, Aldehyden, Hydroxylamin u. a. m.

2. **Ammoniak.** Versetzt man eine Cuprisalzlösung sorgfältig mit einer geringen Menge Ammoniak, so entsteht ein hellgrüner pulveriger Niederschlag von basischem Salz, der sich außerordentlich leicht, mit azurblauer Farbe, im Überschuß des Fällungsmittels löst:

$$2\ CuSO_4 + 2\ NH_4OH = (NH_4)_2SO_4 + Cu_2SO_4(OH)_2$$
$$Cu_2(OH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6\ NH_3 = 2\ [Cu(NH_3)_4](SO_4),\ H_2O$$

Versetzt man die konzentrierte, blaue, ammoniakalische Cuprisalzlösung mit absolutem Alkohol, so fällt obiger Körper als blauviolettes, kristallinisches Pulver aus, das beim Erhitzen allmählich alles Ammoniak verliert und Cuprisalz hinterläßt. Leitet man Ammoniakgas über wasserfreie Cuprisalze, so absorbieren letztere mit Begierde das Ammoniak, unter Bildung von komplexen Cupriammoniumsalzen mit 6 NH_3:

$$CuCl_2 + 6\ NH_3 = [Cu(NH_3)_6]Cl_2$$

Diese Verbindungen, welche denen des Nickels, Kobalts und Zinks völlig analog sind, enthalten im Maximum 6 NH_3 auf 1 Atom Kupfer. Durch Fällung der ammoniakalischen Lösungen mit Alkohol erhält man stets Verbindungen mit 4 NH_3 auf 1 Atom Kupfer.

[1]) In sehr konzentrierter Kali- oder Natronlauge, besonders leicht in der Wärme, löst sich das $Cu(OH)_2$ mit blauer Farbe auf. Vgl. S. 133 (Bemerk.).

3. **Cyankalium** erzeugt zunächst gelbes Cupricyanid, welches sofort unter Abspaltung von Dicyan in weißes Cuprocyanid übergeht, das durch mehr Cyankalium, wie bereits erwähnt, zu farblosem Cuprokaliumcyanid gelöst wird:

$$a)\quad 2\,CuSO_4 + 4\,KCN = 2\,Cu(CN)_2 + 2\,K_2SO_4$$
$$b)\quad 2\,Cu(CN)_2 = Cu(CN)_2 + (CN)_2$$
$$c)\quad Cu_2(CN)_2 + 6\,KCN = [Cu_2(CN)_8]K_6$$ [1])

Versetzt man die blaue ammoniakalische Cupriammoniumsalzlösung mit genügend Cyankalium, so wird sie unter Bildung von Cuprocyankalium entfärbt:

$$2\,[Cu(NH_3)_4]SO_4),\ H_2O + 9\,KCN =$$
$$= [Cu_2(CN)_8]\begin{Bmatrix}K_5\\NH_4\end{Bmatrix} + NH_4CNO + 2\,K_2SO_4 + 6\,NH_3 + H_2O$$

Diese scheinbar komplizierte Reaktion gestaltet sich ganz einfach, wenn wir die einzelnen Phasen derselben näher ins Auge fassen. Zunächst wird Ammoniak, unter Bildung des Cupricyanides, abgespalten:

$$2\,[Cu(NH_3)_4](SO_4),\ H_2O + 4\,KCN =$$
$$= 2\,Cu(CN)_2 + 8\,NH_3 + 2\,K_2SO_4 + 2\,H_2O$$

Das gebildete Cupricyanid zerfällt, wie oben angegeben, in Cuprocyanid und Dicyan: $2\,Cu(CN)_2 = Cu_2(CN)_2 + (CN)_2$

Das Cuprocyanid löst sich im Überschuß von Cyankalium unter Bildung von Cuprokaliumcyanid (oben Gleichung *c*), $K_6[Cu_2(CN)_8]$ und das freigewordene Dicyan wirkt auf das Ammoniak unter Bildung von Ammoniumcyanid und Ammoniumcyanat, ähnlich wie Chlor auf Kalilauge unter Bildung von Kaliumchlorid und Kaliumhypochlorit:

$$2\,KOH + 2\,Cl = KCl + KOCl + H_2O$$
$$2\,(NH_4)OH + 2\,CN = (NH_4)CN + (NH_4)OCN + H_2O$$

4. **Rhodankalium** (KCNS) erzeugt schwarzes Cuprirhodanid:

$$CuSO_4 + 2\,KCNS = K_2SO_4 + \underline{Cu(CNS)_2}$$

das allmählich in weißes Cuprorhodanid übergeht; sofort aber auf Zusatz von schwefliger Säure:

$$2\,Cu(CNS)_2 + H_2O + H_2SO_3 = H_2SO_4 + 2\,HCNS + Cu_2(CNS)_2$$

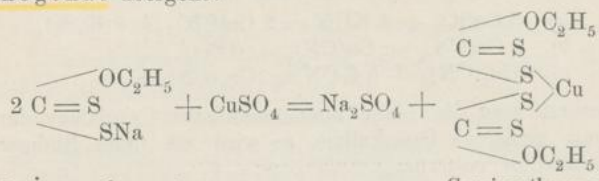
Das Cuprorhodanid ist in Wasser, verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure unlöslich.

---

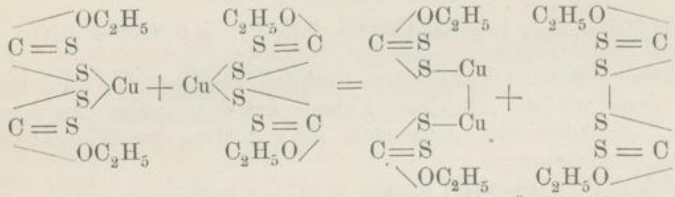
[1]) F. P. Treadwell & C. v. Girsewald, Zeitschr. f. anorg. Ch. 38 (1904), S. 98. Nach F. Kunschert kommt diesem Salze die Formel $[CuCN_4]K_3$ zu. Z. f. anorg. Ch. 41 (1904), S. 260. Vgl. auch H. Großmann & P. v. d. Forst, Z. f. anorg. Ch. 43 (1904), S. 94.

Verhell. d. Xanthogenate p. n.

5. Alkalixanthogenate erzeugen in Cuprisalzlösungen zuerst eine schwarzbraune Fällung von Cuprixanthogenat, das unter Abspaltung von Äthylxanthogendisulfid, in gelbes Cuproxanthogenat übergeht:

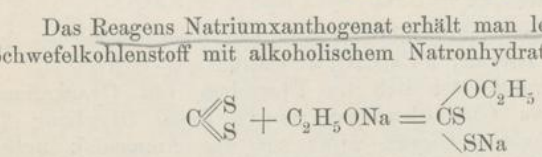


Natriumxanthogenat — Cuprixanthogenat



Cuproxanthogenat. Äthylxanthogendisulfid.

Das Reagens Natriumxanthogenat erhält man leicht, indem man Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Natronhydrat vermischt:



Die Alkalixanthogenate werden nicht als Reagens auf Cuprisalze gebraucht, sondern umgekehrt die Cuprisalze als Reagen- auf Xanthogenate. Vielmehr benützt man sie, um Schwefelkohlenstoff in Gasgemischen nachzuweisen, indem man das Gas auf alkoholisches Natron einwirken läßt, wobei sich bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff Alkalixanthogenat bildet, das dann, nach Neutralisation mit Essigsäure, mit Cuprisalz geprüft wird.

6. Schwefelwasserstoff fällt aus neutraler oder sehr schwach saurer Lösung kolloidales, schwarzes Cuprisulfid, welches, da es zum Teil als Hydrosol vorhanden ist, beim Filtrieren leicht durch das Filter geht. Um dies zu verhindern, verwandelt man das Hydrosol in Hydrogel durch Zusatz von viel Säure. Will man also aus einer Cuprisalzlösung das Kupfer als Kupfersulfid quantitativ abschneiden, so fügt man zu der Lösung reichlich verdünnte Säure (auf 100 *ccm* Lösung 10—20 *ccm* doppeltnormaler Säure) und leitet dann Schwefelwasserstoff ein:

$$CuSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CuS$$

Das Kupfersulfid ist in heißer, verdünnter Salpetersäure löslich, unlöslich in kochender, verdünnter Schwefelsäure (Unterschied von Kadmium), löslich in Cyankalium, unter Bildung von Cuprocyankalium; es kann also aus einer Lösung dieses Salzes das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

In Schwefelammonium ist das Schwefelkupfer nicht unbeträchtlich löslich, in farblosem Schwefelkalium und Schwefelnatrium [1]) ganz unlöslich. (Unterschied von Quecksilber.)

7. **Ferrocyankalium** erzeugt in neutraler und saurer Lösung eine amorphe rotbraune Fällung von Cupriferrocyanid:

$$Fe(CN)_6 \begin{cases} K_2 \\ K_2 \end{cases} + 2\,CuSO_4 = 2\,K_2SO_4 + Fe(CN)_6 \begin{cases} Cu \\ Cu \end{cases}$$

unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak mit blauer Farbe. Durch Kalilauge wird es zersetzt: in der Kälte entsteht hellblaues Cuprihydroxyd und Ferrocyankalium, in der Hitze erhält man schwarzes Kupferoxyd. (Unterschied von Uran, das sowohl mit Ammoniak als mit Alkalilaugen gelbes Uranat liefert.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- und Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme bei starker Sättigung der Perle grün, bei schwacher Sättigung blau gefärbt; in der Reduktionsflamme entfärbt sie sich, falls nicht viel Kupfer zugegen ist, im anderen Falle wird sie rotbraun und undurchsichtig, infolge von ausgeschiedenem Kupfer. Spuren von Kupfer lassen sich in der Perle mit Sicherheit wie folgt erkennen: Zu der in der Oxydationflamme kaum sichtbar blau gefärbten Perle fügt man eine Spur Zinn oder irgend eine Zinnverbindung hinzu, erhitzt in der Oxydationsflamme bis zur völligen Lösung des Zinns, geht langsam in die Reduktionsflamme und entfernt die Perle rasch aus der Flamme. In der Hitze erscheint sie farblos, beim Erkalten aber wird sie rubinrot und durchsichtig. Hält man die Perle zu lange in die Reduktionsflamme, so bleibt sie farblos; durch vorsichtige Oxydation kommt aber doch die rubinrote Farbe zum Vorschein. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und kann auch zur Nachweisung des Zinns benützt werden.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohre erhitzt, am besten am Kohlensodastäbchen, erhält man schwammiges Metall, kein Korn.

Kupfersalze färben die Flamme blau oder grün.

---

[1]) In gelbem Schwefelkalium oder Schwefelammonium, besonders bei Luftabschluß, ist das Schwefelkupfer löslich unter Bildung von $[Cu_2S_7]\,(NH_4)_2$ und $[Cu_2S_7]\,K_2$. Vgl. Rössing, Zeitschr. f. anal. Ch. (1902), XLI, S. 3.

Anwendung Electrolyt metallic Cd.

Kadmium = Cd. At.-Gew. = 112·4.

Cd(OH)2 Cd O. Sp. Gew. = 8·6. F. P. = 320° C. S. P. = 770° C.

Vorkommen. Das Kadmium ist ein häufiger Begleiter des Zinks, man trifft es daher in vielen Zinkblenden an. Als typische Kadmiummineralien kennt man nur den hexagonal kristallisierenden Greenockit (CdS) und das reguläre (CdO).[1])

Das Kadmium ist ein silberweißes, duktiles Metall. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit starkem Glanz zu braunem Kadmiumoxyd. Lösungsmittel für Kadmium ist die Salpetersäure. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen es nur langsam unter Wasserstoffentwicklung. Das Kadmium bildet zwei Oxyde:

Kadmiumsuboxyd Cd_2O und Kadmiumoxyd CdO
schwarz braun bis schwarz.

Das Kadmiumsuboxyd, dessen Existenz zweifelhaft zu sein scheint, entsteht in kleiner Menge neben Kadmiumoxyd, beim Verbrennen des Metalls an der Luft. Es soll auch, ähnlich dem Bleisuboxyd durch mäßiges Erhitzen von Kadmiumoxalat bei Luftabschluß entstehen. Vom Kadmiumsuboxyd leiten sich keine Salze ab. Wir kennen nur eine Salzreihe, worin das Kadmium als zweiwertiges Element auftritt.

Die Kadmiumsalze sind meist farblos, das Sulfid ist gelb bis orange gefärbt. Die meisten Kadmiumsalze sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in Mineralsäuren. Das Chlorid, sowie das Nitrat und das Sulfat sind in Wasser löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kaliumhydroxyd** erzeugt weißes, amorphes Kadmiumhydroxyd, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels (Unterschied von Zink und Blei):

$$CdCl_2 + 2\,KOH = 2\,KCl + Cd(OH)_2$$

Durch mäßiges Glühen des Hydrats erhält man braunes Oxyd, das durch stärkeres Glühen dunkler wird. Durch Glühen des Kadmiumnitrats entsteht schwarzes, kristallinisches Oxyd.

2. **Ammoniak** fällt ebenfalls weißes Hydroxyd, löslich im Überschuß (Unterschied von Blei), unter Bildung von komplexen Kadmiumammoniumverbindungen, ähnlich wie bei Zink, Nickel etc. Verdünnt man die Lösung der Kadmiumammoniumsalze

[1]) Auf Galmei aus den Zinkerzlagern von Monte Poni, Sardinien. Ch. Ztg. 1901, S. 561.

stark mit Wasser und kocht, so scheidet sich das Kadmiumhydroxyd wieder aus.

3. **Alkali- und Ammoniumkarbonat** fällen weißes, basisches Karbonat, unlöslich im Überschuß.

4. **Cyankalium** fällt weißes, amorphes Kadmiumcyanid:

$$Cd(NO_3)_2 + 2\,KCN = 2\,KNO_3 + Cd(CN)_2$$

leicht löslich im Überschuß:

$$Cd(CN)_2 + 2\,KCN = [Cd(CN)_4]K_2$$

Aus der Lösung des Kadmiumcyankaliums erzeugen die vorerwähnten Reagentien keine Fällungen; Schwefelwasserstoff dagegen zersetzt es leicht, unter Abscheidung von gelbem Kadmiumsulfid (Unterschied von Kupfer):

$$[Cd(CN)_4]K_2 + H_2S = 2\,KCN + 2\,HCN + CdS$$

5. **Schwefelwasserstoff** erzeugt je nach den Versuchsbedingungen Niederschläge von allen Nuancen von kanariengelber, orangener bis fast brauner Farbe. In neutralen Lösungen entsteht sowohl in der Kälte als auch in der Hitze hellgelbes, sehr schlecht zu filtrierendes Kadmiumsulfid. Aus stark sauren, kalten Lösungen (auf 100 *cc* Lösung 2—10 *ccm* konz. H_2SO_4, oder 2—5 *ccm* konz. HCl) fällt sofort gelbes, bald orange werdendes Sulfid, das sehr leicht zu filtrieren ist. Diese Niederschläge sind nicht reines CdS, sondern sie enthalten stets kleinere oder größere Mengen Cd_2Cl_2S, $Cd_2(SO_4)S$ [1]) etc. je nach der Säurekonzentration.

Das Kadmiumsulfid ist unlöslich in Schwefelalkalien (Unterschied von Arsen) löslich in viel Salzsäure, warmer verdünnter Salpetersäure, auch in kochender verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) (Unterschied von Kupfer).

6. **Schwefelammonium** erzeugt aus ammoniakalischer Lösung kolloides, gelbes Kadmiumsulfid, welches leicht durch das Filter geht. Anwesenheit von konzentrierter Salzlösung verhindert dies. (Vgl. Seite 139.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Kadmiumverbindungen, auf der Kohle mit Soda erhitzt, geben einen braunen Beschlag von Kadmiumoxyd.

---

[1]) Die Sulfochloride und Sulfosulfate des Kadmiums werden nie ganz durch Schwefelwasserstoff in reines Sulfid verwandelt und deshalb scheitert die oft empfohlene quantitative Bestimmung des Kadmiums als Sulfid.

Reduziert man eine Kadmiumoxydverbindung in der oberen Reduktionsflamme des Bunsenbrenners, so wird das Kadmiumoxyd zu Metall reduziert, welches sich leicht verflüchtigt und in der oberen Oxydationsflamme wieder zu Oxyd verbrennt, das auf einer außen glasierten Porzellanschale als brauner Anflug aufgefangen werden kann. Diesem Oxyd ist immer etwas Kadmiumsuboxyd beigemengt, das leicht Silberoxyd zu Metall reduziert. Bestreicht man daher den Kadmiumoxydbeschlag mit Silbernitratlösung, so erscheinen die bestrichenen Stellen blauschwarz von ausgeschiedenem Silber:

$$Cd_2O + 2\,AgNO_3 = Cd(NO_3)_2 + CdO + Ag_2$$

Diese Reaktion ist sehr empfindlich.

Will man einen durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag mittels dieser Reaktion auf Kadmium prüfen, so röstet man die Probe in der oberen Oxydationsflamme und verfährt erst dann, wie oben geschildert.

Trennung von Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Kadmium von den vorhergehenden Gruppen und voneinander.

Um diese Metalle von den vorhergehenden zu trennen, säuert man die Lösung mit Salpetersäure[1]) an (auf 100 *ccm* Lösung sollten 10 bis 15 *ccm* Doppeltnormalsäure zugegen sein) und sättigt mit Schwefelwasserstoff in der Kälte; dann fügt man ebensoviel Wasser hinzu,[2]) als Flüssigkeit vorhanden ist, leitet von neuem Schwefelwasserstoff bis zur Sätrigung ein, filtriert und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus.

Der so erhaltene Niederschlag enthält Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Kadmium als Sulfide, welche nach Tabelle V, Seite 176, getrennt und nachgewiesen werden.

---

[1]) Man wendet Salpetersäure nur dann zum Ansäuern an, wenn Blei zugegen ist, was immer in der Vorprüfung erkannt wird; sonst ist es immer vorteilhafter, Salzsäure oder Schwefelsäure zu verwenden (vgl. Seite 7, § 3). Der Grund, weshalb man so viel Säure verwendet, ist, um zu verhindern, daß Zink gleichzeitig mit niedergeschlagen wird. Bei Gegenwart von viel Kupfer und wenig Zink fällt Schwefelwasserstoff aus schwach mineralsaurer Lösung alles Zink als Zinksulfid aus; ist dagegen genügend Säure vorhanden, so fällt kein Zink. Ist alles Kupfer aus der Lösung als Sulfid gefällt, so fällt beim Verdünnen mit Wasser und weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Zink mehr aus.

[2]) Das oben erwähnte Verdünnen mit Wasser ist unumgänglich notwendig, weil sonst Kadmium unter Umständen nicht gefällt würde. Es würde nach Filtration des Schwefelwasserstoffniederschlages in das Filtrat übergehen und auf Zusatz von Schwefelammonium mit den Gliedern der III. Gruppe niedergeschlagen werden. Verdünnt man aber, wie oben angegeben, mit Wasser, so fällt sicher alles Kadmium als Sulfid aus.

Das Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlages enthält die Metalle der vorhergehenden Gruppen.

Es folgen nun Metalle, die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, deren Sulfide Sulfosäureanhydride sind und sich daher in Schwefelalkalien, unter Bildung von Sulfosalzen, lösen.

Hieher gehören: Arsen, Antimon, Zinn (Gold, Platin, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Selen und Tellur).

Arsen = As. At.-Gew. = 75·0.

Spez. Gew. = 5·73.

Vorkommen. Arsen ist sehr verbreitet in der Natur; es findet sich in kleinen Mengen in fast allen Sulfiden, so auch in Zinkblenden und Pyriten; daher ist fast alles Zink und die Schwefelsäure des Handels arsenhaltig.

Gediegen kommt das Arsen in nierenförmigen Massen als Scherbenkobalt vor; dann als Sauerstoffverbindung in Form von Arsentrioxyd (As_2O_3), und zwar regulär kristallisierend als Arsenikblüte und monosymmetrisch als Claudetit; das Arsentrioxyd ist daher dimorph.

Ferner seien noch erwähnt der Mimetesit $[(AsO_4)_3Pb_5Cl]$ hexagonal, isomorph dem Apatit, dem Pyromorphit und dem Vanadinit.

Die wichtigsten Vorkommnisse des Arsens sind die Sulfide, Arsenide und Sulfosalze: Realgar (As_2S_2), monosymmetrisch; Auripigment (As_2S_3), monosymmetrisch; Arsenopyrit (Mispickel) $Fe(AsS)_2$, rhombisch; Nickelin (NiAs), hexagonal, rhomboedrisch; Arseneisen (Löllingit) ($FeAs_2$), rhombisch; Smaltin (Speiskobalt) $[(CoNiFe)As_2]$, regulär; lichtes Rotgiltigerz $As(SAg)_3$, hexagonal, rhomboedrisch.

Das metallische Arsen ist ein stahlgrauer spröder Körper. Beim Erhitzen sublimiert es unter Verbreitung eines charakteristischen Geruches nach Knoblauch. Sogar die geringsten Spuren Arsen lassen sich an diesem Geruch sicher erkennen. Die Molekel des Arsens enthält wie die des Phosphors 4 Atome (As_4).

Lösungsmittel. In Salzsäure ist Arsen unlöslich, leicht löslich in Salpetersäure und Königswasser.

Verdünnte Salpetersäure löst Arsen unter Bildung von arseniger Säure:

$$As_2 + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O = 2\,As(OH)_3 + 2\,NO$$

Konzentrierte Salpetersäure und Königswasser lösen es unter Bildung von Arsensäure:

$$3\,As_2 + 10\,HNO_3 + 4\,H_2O = 6\,AsO(OH)_3 + 10\,NO$$

Tabelle V. **Trennung von Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Kadmium.**

Die durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfide (HgS, PbS, CuS, Bi_2S_3 und CdS) behandelt man in einer Porzellanschale mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1·2 und erwärmt; es lösen sich alle Sulfide, ausgenommen das Quecksilbersulfid. Man filtriert und wäscht mit Wasser aus.

Rückstand (HgS)

Man löst in Königswasser, verdampft fast zur Trockene, versetzt mit Wasser und filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab.

Das Filtrat versetzt man mit Zinnchlorür; eine weiße Fällung von Hg_2Cl_2, die auf weiteren Zusatz von $SnCl_2$ grau wird, zeigt **Quecksilber** an.

Lösung [$Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Cd(NO_3)_2$].

Man dampft auf ein kleines Volumen ein, fügt einige Kubikzentimeter verdünnter Schwefelsäure hinzu[1]) und verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, verdünnt nach dem Erkalten mit wenig[2]) Wasser und filtriert.

Rückstand ($PbSO_4$)

Das Entstehen des weißen Rückstandes von $PbSO_4$ zeigt Blei an. Man kontrolliert durch die Kohlensodastäbchenreaktion: Duktiles Metallkorn, löslich in Salpetersäure, zeigt **Blei** an.

Lösung [$Cu(SO_4)$, $Bi_2(SO_4)_3$, $CdSO_4$]

Man übersättigt die Lösung mit Ammoniak und filtriert:

Rückstand ($BiSO_4OH$)

Der weiße Niederschlag: $BiSO_4OH$ zeigt bei richtigem Arbeiten[3]) Wismut an. Man kontrolliert aber stets die Anwesenheit des Wismuts, indem man den Niederschlag auswäscht, ihn in wenig HCl löst und die salzsaure Lösung mit einer alkalischen Lösung von Kaliumstannit versetzt. Eine schwarze Fällung (metallisches Wismut) zeigt sicher **Wismut** an.

Lösung ([$Cu(NH_3)_4$] SO_4 — [$Cd(NH_3)_6$]SO_4)

Eine blaue Färbung der Lösung zeigt **Kupfer** an.

Man versetzt mit KCN bis zur Entfärbung und leitet H_2S ein: Ein gelber Niederschlag zeigt **Kadmium** an.

Man konstatiert mittels der Flammenreaktion. Zu diesem Zweck bringt man etwas von dem abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag an einen Asbestfaden, röstet sorgfältig in der oberen Oxydationsflamme und erzeugt dann auf der Porzellanschale den Oxydbeschlag (Seite 174).

Wird der braune Beschlag beim Befeuchten mit Silbernitratlösung blauschwarz, so ist Kadmium anwesend.

---

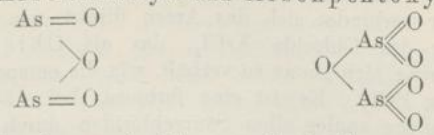
[1]) Bei Anwesenheit von viel Blei wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der salpetersäurehaltigen Lösung sofort ein weißer Niederschlag von Bleisulfat entstehen. Bei Gegenwart von nur wenig Blei entsteht der Niederschlag erst nach dem Vertreiben der Salpetersäure durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Verdünnen mit wenig Wasser (vgl. Seite 159).

[2]) Zu viel Wasser darf man nicht zusetzen, weil sonst das Wismut als basisches Sulfat gefällt würde (Seite 161).

[3]) Häufig entsteht hier eine weiße oder braune Fällung von $Al(OH)_3$ oder $Fe(OH)_3$, wenn die ursprüngliche Substanz diese Körper enthielt und der Schwefelwasserstoffniederschlag mangelhaft gewaschen wurde.

Das Arsen, dem Stickstoff und Phosphor verwandt, bildet, wie diese, mit Sauerstoff zwei Oxyde:

Arsentrioxyd und Arsenpentoxyd



die sich fast durchweg wie Säureanhydride verhalten.

A. As_2O_3-Verbindungen.

Das Arsentrioxyd entsteht durch Verbrennen des Arsens an der Luft als weiße, diamantglänzende, reguläre Oktaeder. Läßt man den Dampf des Arsentrioxyds langsam abkühlen, so erstarrt er zu einem amorphen Glas (Arsenglas), das allmählich in die kristallinische Modifikation übergeht, indem es weiß und undurchsichtig (porzellanartig) wird.

Wir kennen das Arsentrioxyd in drei verschiedenen Modifikationen:

1. reguläres Arsentrioxyd (Giftmehl),
2. monosymmetrisches Arsentrioxyd,
3. amorphes, glasiges Arsentrioxyd.

Die kristallinische Modifikation ist schwer löslich in Wasser (80 Teile kalten Wassers lösen 1 Teil Arsentrioxyd), die amorphe, glasige bedeutend leichter (25 Teile Wasser lösen in der Kälte 1 Teil Arsentrioxyd).

Beim Behandeln des Arsentrioxyds (Giftmehl) mit Wasser, wird es von letzterem nicht benetzt; es schwimmt zum Teil auf demselben wie Mehl und verrät dadurch oft seine Anwesenheit.

In Salzsäure löst sich das Arsentrioxyd ziemlich leicht, besonders in der Wärme, und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in wasserfreiem Zustande schön kristallinisch aus.

Als Säureanhydrid löst sich das Arsentrioxyd leicht in Alkalien, unter Bildung von leicht löslichen Arseniten, Salzen der arsenigen Säure:

$$As_2O_3 + 6\,NH_4OH = 3\,H_2O + 2\,As(ONH_4)_3$$ [1]
$$As_2O_3 + 6\,KOH = 3\,H_2O + 2\,As(OK)_3$$
$$As_2O_3 + 3\,Na_2CO_3 = 3\,CO_2 + 2\,As(ONa)_3$$

[1]) Die Trimetall-Arsenite, die sich von der dreibasischen Orthoarsenigensäure: $As\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$, ableiten, sind meist unbeständig, nur das Silbersalz $As(OAg)_3$ ist gut bekannt: Die Alkaliarsenite leiten sich ab von den Säuren:

Die freie arsenige Säure $As(OH)_3$ ist nicht isoliert worden; als sehr schwache Säure zerfällt sie, wie die Kohlensäure, leicht in Wasser und das Anhydrid.

Mit Chlor verbindet sich das Arsen direkt, wie der Phosphor, unter Bildung des Chlorids $AsCl_3$, das als Chlorid der arsenigen Säure sich genau so verhält, wie die entsprechende Phosphorverbindung PCl_3. Es ist eine farblose, bei 134° C siedende Flüssigkeit, welche analog allen Säurechloriden durch Wasser quantitativ hydrolytisch gespalten wird:

$$As\begin{matrix}/\,Cl\\-\,Cl\\\backslash\,Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\HOH\\HOH\end{matrix} \rightleftarrows 3\,HCl + As\begin{matrix}/\,OH\\-\,OH\\\backslash\,OH\end{matrix}$$

$$P\begin{matrix}/\,Cl\\-\,Cl\\\backslash\,Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\HOH\\HOH\end{matrix} \rightleftarrows 3\,HCl + P\begin{matrix}/\,OH\\-\,OH\\\backslash\,OH\end{matrix}$$

Die wässerige Lösung des Arsenchlorids enthält daher, ebenso wie die verdünnte salzsaure Lösung des Trioxyds, das Arsen als arsenige Säure. Mit zunehmender Konzentration des Chlorwasserstoffes nimmt auch die Menge des Arsenchlorids zu und in ganz konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ist fast alles Arsen als Trichlorid vorhanden. Erhitzt man eine solche Lösung von arseniger Säure in konzentrierter

---

$As\begin{matrix}=O\\-\,OH\end{matrix}$
Metaarsenige Säure

$$\begin{matrix}As\begin{matrix}-\,OH\\-\,OH\end{matrix}\\ \diagdown O \diagup \\ As\begin{matrix}-\,OH\\-\,OH\end{matrix}\end{matrix}$$
Pyroarsenige Säure

$$\begin{matrix}As\begin{matrix}-\,OH\\-\,OH\end{matrix}\\ \diagdown O \diagup \\ As\begin{matrix}-\,OH\\-\,OH\end{matrix}\\ \diagdown O \diagup \\ As\begin{matrix}-\,OH\\-\,OH\end{matrix}\\ \diagdown O \diagup \\ As\begin{matrix}-\,OH\\-\,OH\end{matrix}\\ \diagdown O \diagup \\ As\begin{matrix}-\,OH\\-\,OH\end{matrix}\end{matrix}$$
u. a. m.

Von Natrium und Kalium kennt man nur die Metarsenite und die Dimetallsalze der letzten Säure:

$$As\begin{matrix}=O\\-\,OK,\end{matrix}\quad As\begin{matrix}=O\\-\,ONa\end{matrix} \quad \text{und } As_4\,O_9\,K_2\,H_4;$$

Vom Ammonium nur das $\begin{matrix}As=(ONH_4)_2\\ \diagdown O \diagup \\ As=(ONH_4)_2\end{matrix}$ (Ammoniumpyroarsenit)

Die Salze: $As\begin{matrix}=O\\-\,OK,\\-\,OH\\-\,OK\end{matrix}$ $As\begin{matrix}=O\\-\,ONa\\-\,OH\\-\,ONa\end{matrix}$ in wässeriger Lösung verhalten sich wie $As\begin{matrix}-\,OH\\-\,OH\\-\,OK\end{matrix}$ und $As\begin{matrix}-\,OH\\-\,OH\\-\,ONa\end{matrix}$ und in alkalischer Lösung wie Trimetallsalze der orthoarsenigen Säure: $As(OK)_3$.

Chlorwasserstoffsäure, so entweicht Arsentrichlorid. Leitet man gleichzeitig Chlorwasserstoffgas ein, wodurch die höchste erreichbare Konzentration des Chlorwasserstoffes erzielt wird, so gelingt es leicht, alles Arsen aus der Lösung als Arsentrichlorid zu verflüchtigen. Durch Verdampfen einer salzsauren Lösung von arseniger Säure geht stets Arsen verloren; sind die Arsenmengen klein, so kann sich hiebei alles Arsen verflüchtigen. Ist aber das Arsen als Arsensäure vorhanden, so geht beim Verdampfen der salzsäurehaltigen Lösung kein Arsen verloren.

Reaktionen der arsenigen Säure auf nassem Wege.

Löslichkeitsverhältnisse der Arsenite: Die Arsenite der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen Arsenite sind in Wasser unlöslich, aber löslich in Säuren. Kakodyl-reaktion p. 288.

1. **Schwefelwasserstoff** fällt aus sauren Lösungen gelbes, flockiges Arsentrisulfid:

$$2\ As(OH)_3 + 3\ H_2S = 6\ H_2O + As_2S_3$$
$$2\ AsCl_3 + 3\ H_2S = 6\ HCl + As_2S_3$$

Das Arsentrisulfid ist in Salzsäure ganz unlöslich, sogar ziemlich konzentrierte, kochende Salzsäure (1 : 1) löst es nicht.[1]) Konzentrierte Salpetersäure oxydiert es zu Arsensäure und Schwefelsäure:

$$3\ As_2S_3 + 28\ HNO_3 + 4\ H_2O = 9\ H_2SO_4 + 28\ NO + 6\ AsO_4H_3$$

Noch leichter löst es sich in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd:

$$As_2S_3 + 14\ H_2O_2 + 12\ NH_4OH = 20\ H_2O + 3\ (NH_4)_2SO_4 + 2\ (NH_4)_3AsO_4$$

Ferner wird das Arsentrisulfid durch Alkalien, Ammonkarbonat und Schwefelalkalien gelöst:

$$As_2S_3 + 6\ KOH = 3\ H_2O + As\begin{cases} OK \\ OK \\ OK \end{cases} + As\begin{cases} SK \\ SK \\ SK \end{cases}$$

$$As_2S_3 + 3\ (NH_4)_2CO_3 = 3\ CO_2 + As\begin{cases} ONH_4 \\ ONH_4 \\ ONH_4 \end{cases} + As\begin{cases} SNH_4 \\ SNH_4 \\ SNH_4 \end{cases}$$

$$As_2S_3 + 3\ (NH_4)_2S = 2\ As\begin{cases} SNH_4 \\ SNH_4 \\ SNH_4 \end{cases}$$

Wie sich von dem Anhydrid As_2O_3 die Säure $As(OH)_3$ ableiten läßt, so von dem Sulfoanhydrid As_2S_3 die sulfoarsenige Säure

[1]) Durch längeres Erhitzen mit ganz konzentrierter Salzsäure wird das Arsensulfid allmählich in flüchtiges Arsenchlorid und Schwefelwasserstoff zersetzt. Vgl. B. B 30, S. 1649 (1897).

$As(SH)_3$, die in freiem Zustande nicht existiert, wohl aber kennt man ihre Salze. Säuert man letztere an, so wird die sulfoarsenige Säure frei; sie spaltet aber sofort H_2S ab, wobei das unlösliche Sulfoanhydrid ausfällt:

$$2\ As(SNH_4)_3 + 6\ HCl = 6\ NH_4\ Cl + 2\ As(SH)_3$$
$$2\ As(SH)_3 = 3\ H_2S + As_2S_3$$

Behandelt man ein Gemenge von Sulfo- und Oxyarsenit mit Säuren, so fällt ebenfalls Arsentrisulfid aus:

$$\begin{matrix} As(ONa)_3 \\ As(SNa)_3 \end{matrix} + 6\ HCl = 6\ NaCl + 3\ H_2O + As_2S_3\ ^{1)}$$

Die Fähigkeit des Arsens, Sulfosalze zu bilden, bewirkt, daß Schwefelwasserstoff in wässerigen Lösungen von Trimetall-Alkaliarseniten keine, in den Mono- und Dimetallsalzen nur eine partielle Fällung von Arsentrisulfid erzeugt:

$$As(OK)_3 + 3\ H_2S \rightleftarrows 3\ H_2O + As(SK)_3$$
$$6\ AsO_3HK_2 + 15\ H_2S = 18\ H_2O + As_2S_3 + 4\ As(SK)_3$$
$$6\ AsO_3H_2K + 12\ H_2S = 18\ H_2O + 2\ As_2S_3 + 2\ As(SK)_3$$

Um das Arsen aus seinen Lösungen als Trisulfid abzuscheiden, ist es daher immer nötig, gehörig anzusäuern, um die Bildung löslicher Sulfosalze zu verhindern.

2. **Silbernitrat** erzeugt aus neutralen Arsenitlösungen eine gelbe Fällung von Silberorthoarsenit (Unterschied von Arsensäure):

$$As(OK)_3 + 3\ AgNO_3 = 3\ KNO_3 + As(OAg)_3$$

löslich in Salpetersäure und Ammoniak:

$$As(OAg)_3 + 3\ HNO_3 = 3\ AgNO_3 + As(OH)_3$$
$$As(OAg)_3 + 3\ NH_3 = As(ONH_3Ag)_3$$

Die normalen oder Orthoarsenite sind in festem Zustande nicht bekannt; man kennt nur die Meta- und Pyroarsenite (vgl. Fußnote, Seite 177), die sich in wässeriger Lösung wie saure Salze der orthoarsenigen Säure verhalten. Daher erzeugt Silbernitrat in wässerigen Lösungen der Mono- und Dimetallsalze keine vollständige Fällung:

$$3\ As \begin{matrix} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown OK \end{matrix} + 3\ AgNO_3 = 3\ KNO_3 + 2\ As(OH)_3 + As(OAg)_3$$

Um die Fällung quantitativ zu gestalten, muß man noch ein Alkali, am besten Ammoniak, hinzufügen. Da aber die Lösung des Arsenits bereits alkalisch reagiert, so ist es sehr schwer den neu-

[1]) Die Fällung ist aber nur dann quantitativ, wenn sie in verdünnter Lösung vorgenommen wird; aus der konzentrierten Lösung entweicht stets H_2S, und es ist dann ein nachträgliches Einleiten von H_2S erforderlich, um alles Arsen als Sulfid zu fällen. Zeitschr. f. anal. Ch. XL, S. 589 (1901).

tralen Punkt zu treffen. Meistens fügt man zu viel Alkali hinzu. Es ist daher praktischer, falls man die Fällung quantitativ machen will, was aber in der Regel ganz unnötig ist, da es nur darauf ankommt, die Farbe des Niederschlages zu konstatieren, um festzustellen, ob ein Arsenit oder Arseniat vorliegt, das Silbernitrat tropfenweise so lange mit Ammoniak zu versetzen, bis der entstandene Niederschlag des Silberoxyds sich eben löst. Diese Lösung, welche $Ag(NH_3)_2NO_3$ enthält, wird dann zur Fällung benützt; nur muß man zuvor die Arsenitlösung schwach mit Salpetersäure ansäuern.[1]) Alsdann kann ohne Gefahr die ammoniakalische Silberlösung im Überschuß zugesetzt werden.

$$As\begin{matrix}/\,OH\\-\,OH\\\backslash\,OH\end{matrix} + \begin{matrix}Ag(NH_3)_2NO_3\\Ag(NH_3)_2NO_3\\Ag(NH_3)_2NO_3\end{matrix} + 3\,HNO_3 = 6\,NH_4NO_3 + As(OAg)_3$$

Liegt eine chloridhaltige Lösung vor, welche auf arsenige Säure zu prüfen ist, so säuert man sie mit Salpetersäure an und versetzt mit einem Überschuß von Silbernitrat, wodurch die Salzsäure quantitativ als Chlorsilber ausfällt, das abfiltriert wird. Das Filtrat, das die arsenige Säure und überschüssiges Silbernitrat enthält, überschichtet man sorgfältig mit verdünntem Ammoniak: Es entsteht alsdann an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten eine gelbe Zone von Silberarsenit. Die Reaktion ist sehr empfindlich.

3. **Magnesiumchlorid** erzeugt in verdünnten Arsenitlösungen bei Gegenwart von Ammoniak und Ammonchlorid keine Fällung (Unterschied von Arseniaten).

4. **Jodlösung** wird durch arsenige Säure entfärbt, indem letztere zu Arsensäure oxydiert wird; die Reaktion verläuft nur in alkalischer Lösung quantitativ:

$$As\begin{matrix}/\,OH\\-\,OH\\\backslash\,OK\end{matrix} + NaHCO_3 + J_2 = NaJ + KJ + CO_2 + AsO(OH)_3$$

Man macht die Lösung, wie in der Gleichung angegeben, mit Mononatriumkarbonat alkalisch und nicht mit Soda oder gar mit Natronlauge, weil diese Jod ebenfalls entfärben:

$$6\,NaOH + 3\,J_2 = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O$$

5. **Zinnchlorür (Bettendorffs Probe).** Fügt man zu konzentrierter Salzsäure einige Tropfen einer arsenige Säure

---

[1]) Weil sonst die Lösung ammoniakalisch wird,

$$As\begin{matrix}-\,OH\\-\,OH\\-\,OK\end{matrix} + 3\,Ag(NH_3)_2NO_3 + 4H_2O = 2\,NH_4NO_3 + KNO_3 + 4NH_4OH + As(OAg)_3$$

wodurch ein Teil des Silberarsenits gelöst würde.

enthaltenden Lösung und hierauf $^1/_2$ *ccm* mit Zinnchlorür gesättigte konzentrierte Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit rasch braun und nach einigem Stehen scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Arsen aus. Erhitzen beschleunigt die Reaktion. Eine verdünnte, wässerige Lösung von arseniger Säure gibt die Reaktion nicht. In der konzentrierten Salzsäure ist das Arsen als Trichlorid vorhanden und nur dieses wird durch Zinnchlorür reduziert, nicht aber die arsenige Säure:

$$2\,AsCl_3 + 3\,SnCl_2 = 3\,SnCl_4 + As_2$$ [1])

B. Arsenpentoxyd-Verbindungen.

Das Arsenpentoxyd, welches durch Erhitzen der Arsensäure erhalten wird, ist eine weiße schmelzbare Substanz, die durch starkes Glühen in Arsentrioxyd übergeht:

$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2$$

In Wasser ist das Arsenpentoxyd reichlich löslich unter Bildung der Arsensäure:

$$As_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,As{\equiv}{\begin{smallmatrix}//O\\ \\ \\ \end{smallmatrix}}(OH)_3$$

Die Arsensäure ist in fester Form, als rhombische Prismen von der Formel $2\,AsO(OH)_3 + H_2O$ erhalten worden. Bei 100° entweicht das Wasser, und es hinterbleibt die Orthoarsensäure $AsO(OH)_3$ als kristallinisches Pulver.

Durch mäßiges Erhitzen der Arsensäure spaltet sie Wasser ab, indem sie in die Pyroarsensäure $As_2O_7H_4$ übergeht, die durch weiteres Erhitzen abermals Wasser verliert und die Metaarsensäure AsO_3H hinterläßt. Hierin stimmt die Arsensäure mit der Phosphorsäure überein. Meta- und Pyroarsensäure nehmen beim Lösen in Wasser rasch Wasser auf und gehen über in die Orthoarsensäure.

Die Salze der Arsensäure nennt man Arseniate.

Wie von der Orthophosphorsäure Mono-, Di- und Trimetallsalze bekannt sind, so auch von der Arsensäure:

$$As\begin{cases}//O\\ -ONa\\ -OH\\ \backslash OH\end{cases} \qquad As\begin{cases}//O\\ -ONa\\ -ONa\\ \backslash OH\end{cases} \text{ und } As\begin{cases}//O\\ -ONa\\ -ONa\\ \backslash ONa\end{cases}$$

Mono- Di- Trinatriumarseniat

Löslichkeitsverhältnisse. Die Arseniate der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Säuren.

---

[1]) Für eine andere Ausführung dieser Probe, vgl. de Jong, Z. f. anal. Ch. 1902, S 598.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelwasserstoff. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine kalte, mäßig saure Arsensäurelösung, so bleibt die Flüssigkeit lange Zeit klar; allmählich aber trübt sie sich, indem die Arsensäure, unter Abscheidung von Schwefel, zu arseniger Säure reduziert wird, welch letztere dann rasch als Trisulfid fällt.

$$AsO_4H_3 + H_2S = H_2O + S + H_3AsO_3$$
$$2\,AsO_3H_3 + 3\,H_2S = 6\,H_2O + As_2S_3$$

Leitet man den Schwefelwasserstoff in der Hitze in die Lösung ein, so findet die Reaktion weit rascher statt und infolgedessen auch die Fällung als Trisulfid.

Bei Anwesenheit von viel konzentrierter Salzsäure und raschem Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte, fällt rasch alles Arsen als Arsenpentasulfid aus:

$$2\,AsO_4H_3 + 5\,H_2S = 8\,H_2O + As_2S_5$$

Arbeitet man mit konzentrierter, salzsaurer Lösung in der Wärme, so fällt ein Gemisch von Penta- und Trisulfid.

Dieses eigentümliche Verhalten läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die konzentrierte salzsaure Lösung das Arsen als Pentachlorid[1]) enthält, welches durch Schwefelwasserstoff nicht reduziert wird und daher das Pentasulfid liefert, während auf Zusatz von Wasser das Chlorid in Arsensäure übergeht, die durch Schwefelwasserstoff reduziert wird und Trisulfid liefert.

Will man aus einer Arsensäurelösung das Arsen rasch mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von wenig Säure niederschlagen, so reduziert man die Arsensäure zuerst durch Kochen mit schwefliger Säure und leitet, nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefeldioxyds durch Kochen, Schwefelwasserstoff ein, wobei sofort die Fällung des Trisulfids entsteht.

Das Arsenpentasulfid ist wie das Trisulfid in kochender Salzsäure (1 : 1) völlig unlöslich, leicht löslich in Alkalien, Ammonkarbonat und Schwefelalkalien.

$$As_2S_5 + 6\,NaOH = 3\,H_2O + As{\equiv}{\begin{matrix}/\!/S\\(SNa)_3\end{matrix}} + As{\equiv}{\begin{matrix}/\!/S\\(ONa)_3\end{matrix}}$$
$$As_2S_5 + 3\,(NH_4)_2CO_3 = 3\,CO_2 + As{\equiv}{\begin{matrix}/\!/S\\(SNH_4)_3\end{matrix}} + As{\equiv}{\begin{matrix}/\!/S\\(ONH_4)_3\end{matrix}}$$
$$As_2S_5 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,As{\equiv}{\begin{matrix}/\!/S\\(SNH_4)_3\end{matrix}}$$

---

[1]) Das Arsenpentachlorid hat man noch nicht isoliert; es ist aber dennoch möglich, daß es in der salzsauren Lösung existieren kann. Die Bildung des Pentasulfids würde sich dann nach dem Schema:

$$2\,AsCl_5 + 5\,H_2S = 10\,HCl + As_2S_5$$

vollziehen.

Durch Ansäuern dieser Lösungen fällt das Arsenpentasulfid wieder aus:

$$2\,AsS(SNH_4)_3 + 6\,HCl = 6\,NH_4Cl + 3\,H_2S + As_2S_5$$

$$\begin{matrix} AsS(SNH_4)_3 \\ AsS(ONH_4)_3 \end{matrix} + 6\,HCl = 6\,NH_4Cl + 3\,H_2O + As_2S_5$$

Durch rauchende Salpetersäure wird das Arsenpentasulfid zu Schwefelsäure und Arsensäure oxydiert, ebenso durch ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd:

$$As_2S_5 + 20\,H_2O_2 + 16\,NH_4OH = 28\,H_2O + 5\,(NH_4)_2SO_4 + \\ + 2\,(NH_4)_3AsO_4$$

2. **Silbernitrat** fällt aus neutralen Lösungen schokoladebraunes Silberarseniat (Unterschied von arseniger Säure und Phosphoräsure):

$$AsO(ONa)_3 + 3\,AgNO_3 = 3\,NaNO_3 + AsO(OAg)_3$$

löslich in Säuren und in Ammoniak.

3. **Magnesiumchlorid** erzeugt bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak eine weiße, kristallinische Fällung von Magnesiumammoniumarseniat:

$$AsO_4Na_2H + MgCl_2 + NH_3 = 2\,NaCl + As = \begin{matrix} O \\ O \\ O \\ ONH_4 \end{matrix} > Mg$$

Dieser Niederschlag ist in ammoniakhaltigem Wasser fast unlöslich und wird daher zur quantitativen Abscheidung des Arsens benützt. Durch Glühen geht er in Magnesiumpyroarseniat über:

$$2\,AsO_4MgNH_4 = H_2O + 2\,NH_3 + Mg_2As_2O_7$$

4. **Ammonmolybdat**, in großem Überschuß, erzeugt in salpetersaurer Lösung bei Siedehitze eine gelbe kristallinische Fällung von Ammoniumarsenmolybdat:

$$AsO_4H_3 + 12\,(NH_4)_2MoO_4 + 21\,HNO_3 = 12\,H_2O + \\ + 21\,(NH_4)NO_3 + (NH_4)_3AsO_4,\ 12\,MoO_3$$

Die Arsensäure bildet, ähnlich wie die Phosphorsäure, mit Molybdänsäure eine dreibasische komplexe Säure, die Arsenmolybdänsäure, von der Struktur:

$$O = As \begin{matrix} (MoO_3)_4 - OH \\ (MoO_3)_4 - OH \\ (MoO_3)_4 - OH \end{matrix}$$

Diese dreibasische Säure ist in Salpetersäure löslich, das Ammonium- und Kaliumsalz dagegen unlöslich.

Die als Reagens verwendete Ammonmolybdatlösung wird wie folgt bereitet: Man löst 150 *gr* käufliches Ammonmolybdat

$[(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} + 4 H_2O]$ zu einem Liter in destilliertem Wasser und gießt diese Lösung in ein Liter Salpetersäure vom spez. Gew. 1·2, wobei weiße Molybdänsäure anfänglich gefällt, dann aber in der Salpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst wird.

Fügt man zu dieser Lösung Arsensäure, so bildet sich zunächst die lösliche Arsenmolybdänsäure, die sich sofort mit vorhandenem Ammonnitrat (aus dem Ammonmolybdat stammend) umsetzt, unter Bildung des in Säuren unlöslichen Ammonsalzes der Arsenmolybdänsäure.

Dieses Ammonsalz ist aber löslich in Arseniaten der Alkalien unter Bildung anderer, arsenreicherer, komplexer Säuren, deren Ammonsalze in Salpetersäure löslich sind. Daher muß man stets einen großen Überschuß des Ammonmolybdates zur Fällung der Arsensäure verwenden.[1]

Auch in Alkalien und Ammoniak löst sich das Ammonsalz der Arsenmolybdänsäure mit Leichtigkeit auf:

$$(NH_4)_3 AsO_4, 12 MoO_3 + 24 NH_4OH = 12 H_2O + 12 (NH_4)_2MoO_4 + (NH_4)_3 AsO_4$$

aus welcher Lösung die Arsensäure mittels Magnesiumchlorid als weißes kristallinisches Magnesiumammoniumarseniat gefällt wird.

Wie wir später sehen werden, verhält sich die Phosphorsäure Magnesiumsalzen und Ammonmolybdat gegenüber genau so wie die Arsensäure. Sind daher Phosphorsäure und Arsensäure gleichzeitig in einer Lösung vorhanden, so fällt man zuerst das Arsen mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid, filtriert und oxydiert das Sulfid mit rauchender Salpetersäure zu Arsensäure. Eine in dieser Lösung mittels Ammonmolybdat erhaltene Fällung kann jetzt nur von Arsensäure herrühren und ebenso würde eine, im Filtrat vom Arsensulfid, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs, durch Ammonmolybdat erzeugte gelbe Fällung die Anwesenheit der Phosphorsäure anzeigen.

C. Reaktionen, welche sowohl die Arsentrioxyd- als auch die Arsenpentoxydverbindungen geben.

1. Die Marsh-Berzeliussche Arsenprobe.[2]) Alle Arsenverbindungen werden in saurer Lösung durch naszierenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff AsH_3 reduziert.

$$As_2O_3 + 6 H_2 = 3 H_2O + 2 AsH_3$$
$$As_2O_5 + 8 H_2 = 5 H_2O + 2 AsH_3$$
$$As_2S_3 + 6 H_2 = 3 H_2S + 2 AsH_3$$

---

[1]) Durch Zusatz einer konzentrierten Ammonnitratlösung nimmt die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich zu.

[2]) Lehrbuch d. Chemie von J. J. Berzelius, 5. Aufl., Bd. II, S. 264.

Die Reduktion der Sulfide geht langsam vor sich, die der Oxyde sogar bei gewöhnlicher Temperatur rasch. Als Reduktionsmittel wendet man Zink und Schwefelsäure an.

Der erhaltene, sehr giftige, farblose Arsenwasserstoff besitzt eine Eigenschaft, welche uns gestattet, die minimalsten Spuren von Arsen, bis zu 0·0007 *mgr* As, mit Sicherheit zu entdecken. Leitet man das Gas durch eine mit Wasserstoff gefüllte glühende Glasröhre, so zerfällt es in Wasserstoff und metallisches Arsen, welch letzteres sich in Form eines braunschwarzen Spiegels kurz hinter der Erhitzungsstelle an der Röhrenwandung ansetzt.

Die Probe ist enorm empfindlich und muß mit der allergrößten Vorsicht ausgeführt werden. Da fast alle Reagentien, namentlich das Zink und die Schwefelsäure des Handels, oft geringe Spuren von Arsen enthalten, so würde, falls diese zur Berzelius-Marshschen Probe verwendet würden, stets die Anwesenheit von Arsen konstatiert werden, wenn auch das Untersuchungsobjekt vollständig frei davon wäre.

Die Berzelius-Marshsche Probe findet dort Anwendung, wo es sich um die Auffindung so kleiner Arsenmengen handelt, daß sie nach den bisher besprochenen Methoden nicht nachgewiesen werden könnten. Bei Vergiftungsfällen und für den Nachweis von Arsen in Tapeten wendet man die Berzelius-Marshsche Methode oder Modifikationen derselben ausschließlich an und wir wollen dieselbe etwas eingehend besprechen, da für das völlige Gelingen der Probe, Bildung und Eigenschaften des Arsenwasserstoffes nach allen Richtungen bekannt sein müssen.

Bildung und Eigenschaften des Arsenwasserstoffes.

a) Bildung. Arsenwasserstoff wird, wie bereits erwähnt, erhalten durch Reduktion von Arsenverbindungen mittels naszierenden Wasserstoffes. Zur Entwicklung des letzteren wendet man reines Zink und reine Schwefelsäure an. Bei Verwendung anderer Metalle und Säuren, wie Zinn und Salzsäure, Eisen und Schwefelsäure, werden zwar ebenfalls Arsenverbindungen zu Arsenwasserstoff reduziert, allein bei Anwendung von Eisen wird stets ein Teil des Arsens in festen Arsenwasserstoff verwandelt, welcher in dem Reduktionsgefäß zurückbleibt und daher nicht zur Bestimmung gelangt. Zinn und Salzsäure reduzieren die Sauerstoffverbindungen des Arsens bei gewöhnlicher Temperatur nur höchst unvollkommen,[1]) während sich die Reduktion mit Zink

[1]) So konnte Vanino (Z. f. angew. Ch. 1902, p. 827) mittels Zinn und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Mengen **unter 2** ***mgr*** As_2O_3 und sogar bei gleichzeitigem Zusatz von Platin, Mengen unter $^1/_{10}$ ***mgr*** nicht mehr nachweisen.

und Schwefelsäure glatt bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Chemisch reines Zink löst sich in chemisch reiner, verdünnter Schwefelsäure fast gar nicht auf und deshalb pflegte man die Reaktion in der Weise zu beschleunigen, daß man Platinschnitzel oder einen Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure zusetzte, wodurch eine galvanische Kette entsteht und die Lösung rasch erfolgt. Dieses ist aber nicht zu empfehlen, weil Arsenwasserstoff, der auf elektrolytischem Wege erhalten wird, stets festen Arsenwasserstoff enthält (Bernstein, 1870).[1])

Auch durch naszierenden Wasserstoff wird As, As_2O_3, As_2O_5, As_2S_3 in alkalischer Lösung leicht zu Arsenwasserstoff reduziert, so durch Natriumamalgam, Aluminium oder Devardasche Legierung und Kalilauge. Die Reduktion erfolgt sehr rasch und es kann der Arsenwasserstoff mittels der Gutzeitschen (vgl. Seite 193) Reaktion in wenigen Minuten nachgewiesen werden. Gegenwart von organischer Substanz verhindert die Reaktion; 3 *ccm* Urin, worin 1 *mg* As_2O_3 gelöst war, gaben nach stundenlanger Behandlung mit Devardascher Legierung und Kalilauge keine Spur von Arsenwasserstoff. In solchen Fällen muß die organische Substanz durch Abrauchen mit Salpetersäure und schließlich mit Schwefelsäure zerstört werden, ehe man auf Arsen prüft.

Arsenwasserstoff wird auch erhalten durch Lösen mancher Arsenide in Salz- oder Schwefelsäure:

$$Zn_3As_2 + 6\ HCl = 3\ ZnCl_2 + 2\ AsH_3$$

Erwähnen will ich noch, daß gewisse Schimmelpilze, namentlich Penicillium brevicaule, die Fähigkeit besitzen, flüchtige Arsenverbindungen zu bilden, die durch einen knoblauchartigen Geruch ausgezeichnet sind, wenn der Nährboden auch nur Spuren von Arsen enthält. Chem. Zentrlbl. **1902**, I, S. 1245.

Die Eisenarsenide werden durch Säuren nur schwer angegriffen, entwickeln aber bei Anwesenheit von überschüssigem Eisen, infolge der Bildung von naszierendem Wasserstoff, reichlich gasförmigen und festen Arsenwasserstoff; daher liefert arsenhaltiges Schwefeleisen mit Säuren stets arsenhaltigen Schwefelwasserstoff.

b) Eigenschaften. Arsenwasserstoff ist ein farbloses, unangenehm riechendes, äußerst giftiges Gas, welches durch Erhitzen bei Luftabschluß in Arsen und Wasserstoff zerfällt:

$$2\ AsH_3 = As_2 + 3\ H_2$$

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Wasser und Arsentrioxyd. Durch festes Jod wird es unter Bildung von Jodwasserstoff in Arsenjodid verwandelt:

$$AsH_3 + 3\ J_2 = AsJ_3 + 3\ HJ$$

[1]) Inaug.-Dissert. Rostock 1870.

Diese Reaktion findet statt, wenn man Arsenwasserstoff über festes Jod leitet. Man benützt diese Eigenschaft, um Schwefelwasserstoff von Arsenwasserstoff zu befreien, da Schwefelwasserstoff auf festes Jod nicht einwirkt, sondern nur auf wässerige Jodlösungen. Durch Schwefelwasserstoff wird Arsenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber bei Temperaturen von 230° C an, unter Bildung von Schwefelarsen und Wasserstoff.

Arsenwasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel: Silbersalze werden zu Metall reduziert (siehe Seite 193).

Die Ausführung der Marsh-Berzeliusschen Probe.

Man verwendet hiezu zweckmäßig den in Fig. 11 abgebildeten, von G. Lockemann[1]) beschriebenen Apparat.

In den ca. 100—150 *ccm* fassenden Kolben *K* bringt man 3—4 *gr* granuliertes, kupferhaltiges Zink[2]) und etwa 20 *ccm* arsenfreie Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1·82 + 8 Vol. Wasser). Es beginnt sofort eine lebhafte, regelmäßige Wasserstoffentwicklung und nach 20 Minuten ist die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt. Man zündet hierauf den bei *b* entweichenden Wasserstoff an, wobei man eine Flamme von 2 bis 3 *mm* Höhe erhält. Während des ganzen Versuches sorgt man dafür, daß die Flamme diese Größe behält; sollte sie größer werden, so kühlt man den Kolben *K* durch Einstellen in kaltes Wasser ab, im umgekehrten Falle vergrößert man sie durch Nachgießen von etwas mehr Schwefelsäure oder durch Einstellen des Kolbens *K* in warmes Wasser.

Vor jedem Versuch hat man sich von der Arsenfreiheit der Reagentien (Zink und Schwefelsäure) zu überzeugen. Das geschieht, indem man die mit Kupferdrahtnetz umwickelte, 5 *mm* weite, zu einer 1·5—2 *mm* weiten Kapillare ausgezogene Röhre von schwerschmelzbarem Glase, bei *B* erhitzt. Entsteht nach 20 Minuten in der engen Kapillare rechts von der Erhitzungsstelle kein Arsenspiegel, so sind die Reagentien rein und man schreitet zu dem eigentlichen Versuch.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1905, S. 427 u. 491.

[2]) Lockemann empfiehlt das Zink schwach zu verkupfern. E. Hefti beobachtete jedoch im hiesigen Laboratorium, daß die Gasentwicklung eine viel regelmäßigere ist, wenn man kupferhaltiges Zink verwendet. Letzteres wird leicht erhalten, indem man in einem hessischen Tiegel ca. 20 *gr* Zink mit einer Spur des im Handel erhältlichen sogenannten „Naturkupfers *C*“ zusammenschmilzt und das geschmolzene Metall in kaltes Wasser gießt.

Merkwürdigerweise wird durch kupferhaltiges Zink kein Arsenwasserstoff zurückgehalten, wie dies bei Gegenwart von Platin der Fall ist. Vergl. Seite 187.

Man bringt die auf Arsen zu prüfende, schwefelsäurehaltige Lösung, die frei von organischen Substanzen, Sulfiden, Chloriden, Nitraten oder anderen oxydierenden Substanzen sein muß, in den mit Teilung versehenen Trichter *T* und läßt die Flüssigkeit ganz oder,

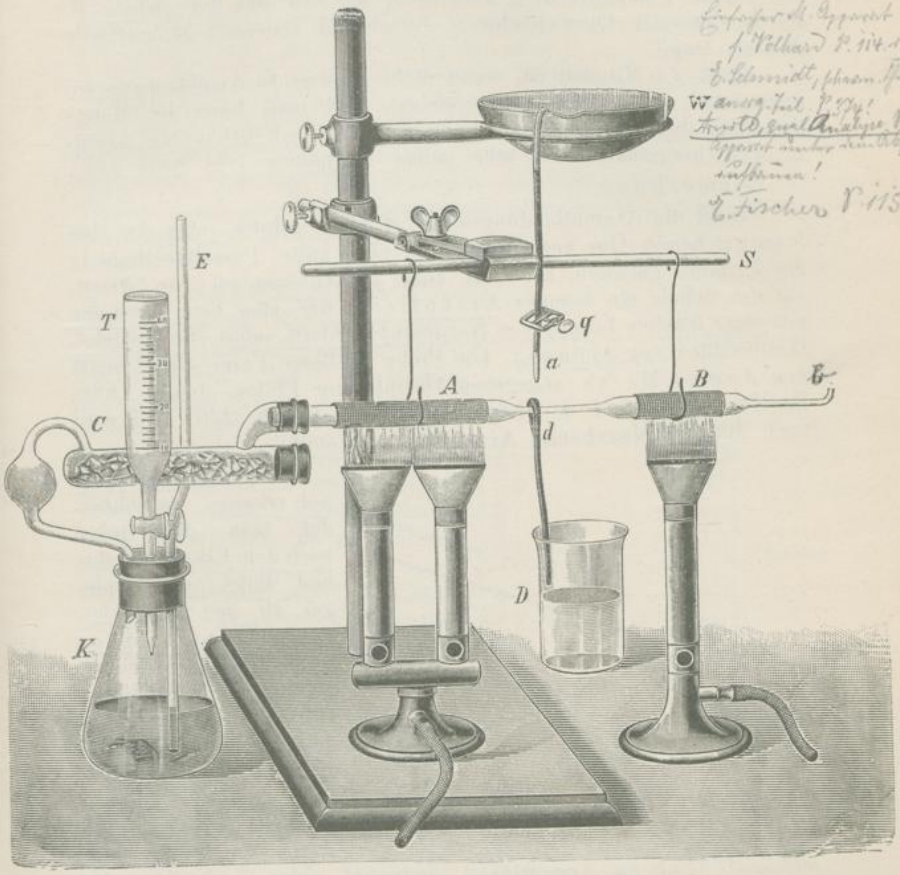


Fig. 11.

wenn größere Mengen Arsen zu vermuten sind, nur zum Teil in den Zersetzungskolben fließen, nachdem man zuvor die zwei Flammen bei *A* angezündet hat und die Röhre dunkel rotglühend geworden ist. Das aus dem Entwicklungskolben entweichende Gas wird in der mit kristallisiertem Chlorcalcium beschickten Röhre *C* ge-

trocknet[1]) und gelangt in die glühende Röhre *A*, wo der Arsenwasserstoff quantitativ in Wasserstoff und Arsen zersetzt wird. Das Arsen setzt sich in Form eines Spiegels in der Kapillare ab. Damit der Spiegel möglichst scharf abgegrenzt wird, ist die Röhre einmal mit einem Lampendocht *d* umwickelt, auf den aus der Schale *W* durch den mit Quetschhahn *q* versehenen Schlauch *a* beständig Wasser tropft.

Nach 25 Minuten ist, wenn nicht allzu große Arsenmengen zugegen sind, alles Arsen ausgetrieben, und man kann die Menge desselben durch Vergleichen mit Spiegeln, die mit bekannten Arsenmengen hergestellt sind, sehr genau bestimmen (vgl. Seite 193).

Bemerkung.

Wird die Gasentbindungsröhre *A* nicht erhitzt, aber das bei *b* entweichende Gas angezündet und eine kalte Porzellanschale in die Flamme gehalten, so bildet sich, bei Anwesenheit von Arsen, auf der Schale ein brauner Arsenfleck, der aber beim Betupfen mit einer frischen Lösung von Natriumhypochlorit sofort verschwindet. (Unterschied von Antimon.) Die Probe in dieser Form wurde zuerst von James Marsh angegeben (Edinb. wer Philos. Journ. 1836, S. 229, und Rep. f. d. Pharm. 1837, Bd. IX, S. 220) und wird nach ihm die **Marshsche Arsenprobe** genannt.

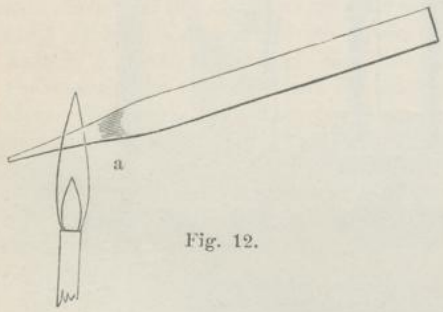


Fig. 12.

Hat man einen Spiegel erhalten, so schneidet man die Röhre nach dem Erkalten rechts und links vom Spiegel ab und führt folgende Kontrollproben aus. In der kleinen, beiderseits offenen Röhre (Fig. 12) sitzt der Arsenspiegel. Man hält die Röhre schräg und erhitzt über einer kleinen Flamme, wodurch das Arsen durch die einströmende Luft zu Arsentrioxyd verbrennt, unter Verbreitung des charakteristischen Knoblauchgeruches, den man am oberen weiten Ende der Röhre bei Anwesenheit von nur $^1/_{100}$ *mgr* Arsentrioxyd deutlich wahrnehmen kann. Nach dem Erkalten der Röhre setzt

[1]) Man darf, wie Lockemann (loc. cit.) gezeigt hat, das Gas nicht durch gekörntes Chlorcalcium, das sich zwischen Watte- oder Glaswollebäuschen befindet, trocknen, weil diese porösen Stoffe merkliche Mengen Arsenwasserstoff okkludieren.

sich das gebildete Arsentrioxyd bei *a* an der Glaswandung in Form von diamantglänzenden Oktaedern an, die man mit der Lupe, oft sogar mit bloßem Auge, deutlich erkennen kann.

Schon diese drei Daten: Metallspiegel, der unter Verbreitung eines Knoblauchgeruches verbrennt und Bildung von diamantglänzenden Oktaedern, genügen, um mit Sicherheit die Anwesenheit von Arsen festzustellen; aber je mehr Beweise man bringen kann, desto zuverlässiger ist das Resultat. Hat man also die Oktaeder erkannt, so schmilzt man die feine Spitze der Röhre zu, bringt mittels einer Kapillarröhre 1—2 Tropfen konzentrierte reine Salzsäure in die Röhre, befeuchtet damit die Kristalle von Arsentrioxyd durch Hin- und Herfließenlassen der Säure, fügt noch 6—10 Tropfen destilliertes Wasser hinzu und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei gelbes Arsentrisulfid entsteht.

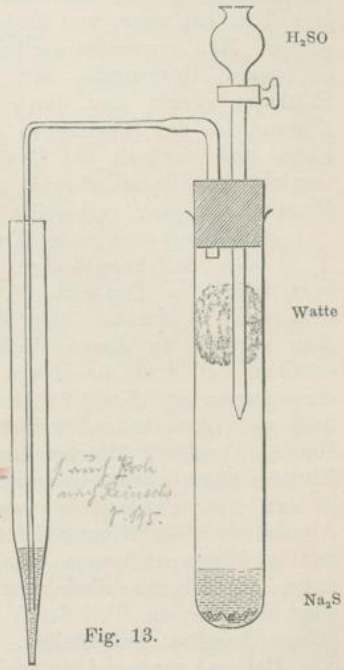


Fig. 13.

Den Schwefelwasserstoff entwickelt man am besten aus einer Lösung von Schwefelnatrium durch Zufließenlassen von verdünnter Schwefelsäure, wie in Fig. 13 angedeutet wird. In dem oberen Teile des Reagensglases befindet sich ein Bausch Watte, welcher verhindert, daß Flüssigkeitsteile durch Überspritzen in die Arsenlösung gelangen.

Als Beispiel der praktischen Anwendung dieser Methode wollen wir einen sehr häufig vorkommenden Fall hier genau erörtern; nämlich den Nachweis von Arsen in Tapeten etc. Es wird kaum eine Tapete geben, die nicht geringe Spuren von Arsen enthielte. Es handelt sich aber darum anzugeben, wieviel Arsen auf einer bestimmten Fläche der Tapete vorhanden ist, zum Beispiel auf einem Quadratmeter. Die Menge des Arsens, die man in solchen Gegenständen findet, ist jedoch so gering, daß eine Wägung des Spiegels unzulässig wäre. Man erzeugt deshalb nach der Angabe C. R. Sangers[1]) mit bekannten Arsenmengen eine Anzahl Spiegel, welche als Skala dienen, und er-

[1]) Amer. Acad. of Arts and Sciences Bd. XXVI, S. 24.

hält durch Vergleichung des Versuchsspiegels mit denen der Skala die wirklich vorhandene Arsenmenge.

Wir müssen also zunächst das Arsen ohne Verlust aus der Tapete extrahieren, was wie folgt geschieht: Man schneidet genau ein Quadratdezimeter der Tapete in kleine Stücke, bringt diese in eine kleine glasierte Porzellanschale, fügt 1—5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure (sp. Gew. 1·82), zu der man ca. $^1/_{30}$ ihres Volums konz. Salpetersäure zugesetzt hat, hinzu, rührt mit einem kurzen, dicken Glasstab um, wobei das Papier oder das Tuch die ganze Menge Säure aufsaugt. Nun erhitzt man über kleinem Flämmchen, unter beständigem Umrühren, bis das Material vollkommen verkohlt und bröckelig ist. Hiebei entweichen reichlich Schwefelsäuredämpfe. Nach dem Erkalten fügt man ca. 5 *ccm* Wasser hinzu, zerdrückt die verkohlte Masse mit dem Glasstab, kocht, um gebildetes Schwefeldioxyd zu entfernen, und filtriert heiß unter Anwendung der Saugpumpe. Man verwendet am besten hiezu ein 25—30 *ccm* fassendes gewogenes Reagensglas mit seitlichem Ansatzrohr. Nach dem Filtrieren wäscht man durch Aufgießen kleiner Portionen heißen Wassers, bis das Reagensglas gefüllt ist, wägt dann das Glas samt Filtrat und ermittelt das Gewicht [1]) des Filtrates, indem man das Gewicht des Glases abzieht. Während dieser Operation wird der Marshsche Apparat vorbereitet und von Luft befreit.

Nun bringt man einige Tropfen des Filtrates durch den Trichter *T* in den Reduktionskolben *K*. Erscheint nach 3—4 Minuten kein Spiegel, so fügt man $^1/_3$—$^1/_4$ des Filtrates hinzu und wenn jetzt nach 5 Minuten kein Spiegel erscheint, das ganze Filtrat. Man verfährt in dieser Weise, um nicht zu starke Spiegel zu erhalten, weil dann die Menge des vorhandenen Arsens sehr schwer abzuschätzen ist. Nach 25 Minuten hat sich, wenn nicht mehr als 0·05 *mgr* Arsentrioxyd vorhanden war, alles Arsen abgeschieden. Hat man nach 15 Minuten unter Anwendung eines Bruchteiles des Filtrates einen dieser Arsenmenge entsprechenden Spiegel erhalten, so setzt man nichts mehr von dem Filtrat hinzu, läßt aber den Apparat noch 10 Minuten im Gange, löscht dann die Flamme und läßt im Wasserstoffstrome erkalten, vergleicht den Spiegel mit der unten angegebenen Skala, um dessen Gewicht zu ermitteln, und wägt den übrigen Teil des Filtrates [2]) zurück, um die verwendete Menge desselben festzustellen.

Hat man genügend Material, so führt man mit einer neuen Röhre eine neue Probe aus.

Zum besseren Verständnis seien hier die Resultate einiger Bestimmungen dieser Art angeführt:

---

[1]) Statt das Gewicht, kann man das Volum des Filtrates bestimmen.
[2]) Oder mißt dessen Volum.

Angewendete cm^2 Tapete	Gewicht des Extrakts	Gewicht des verwendeten Extrakts	Gewicht des erhaltenen Spiegels	Gesamtmenge As_2O_3 im Extrakt	*Mgr* As_2O_3 per m^2
100	31·63	31·63	0	0	0
100	30·11	10·23	0·015	0·044	4·4
		9·87	0·013	0·040	4·0
100	28·72	8·32	0·045	0·155	15·5
		7·53	0·042	0·163	16·3
50	30·22	2·64	0·015	0·172	34·4
		3·22	0·020	0·188	37·4

Die Vergleichung der Spiegel geschieht am besten in durchgehendem Lichte.

Zur Herstellung der Normalspiegel verfährt man wie folgt: man löst 0·1 *gr* reines, sublimiertes Arsentrioxyd in wenig Natriumkarbonat, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und verdünnt bis zum Liter. Von dieser Lösung, wovon 1 *ccm* 0·1 *mgr* As_2O_3 enthält, werden 10 *ccm* auf 1 *l* verdünnt und man erhält somit eine Lösung, wovon 1 *ccm* 0·001 *mgr* As_2O_3 enthält. Von dieser Lösung mißt man mittels einer feinen Pipette 0·5 *ccm*, 1 *ccm*, 2 *ccm*, 3 *ccm*, 4 *ccm*, 5 *ccm* ab, bringt sie der Reihe nach in den Marshschen Apparat und erhält die entsprechenden Spiegel. Von jeder Probe mache man zwei Spiegel, da sie nicht immer ganz gleich sind. Diese Spiegel halten sich im Dunkeln ziemlich lange; am Lichte blassen sie bald ab. Man hält die Röhren offen. Spiegel, welche in mit Wasserstoff gefüllten Röhren eingeschmolzen sind, halten sich nicht so lange.

2. Die Gutzeitsche Arsenprobe[1]) gründet sich auf das Verhalten von Arsenwasserstoff zu einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat (1 : 1) (nach Eidenbenz wendet man am besten festes Silbernitrat an). Zuerst färbt sich das Silbernitrat gelb und dann schwarz; es spielen sich hiebei folgende Reaktionen ab:

$$1.\ 6\ AgNO_3 + AsH_3 = \underbrace{AsAg_3,\ 3\ AgNO_3}_{\text{gelb}} + 3\ HNO_3\ ^{2)}$$

$$2.\ AsAg_3,\ 3\ AgNO_3 + 3\ HOH = As(OH)_3 + 3\ HNO_3 + Ag_6$$

Man führt die Probe wie folgt aus: In ein kleines Reagensglas, Fig. 14, bringt man eine geringe Menge der zu prüfenden Substanz, wirft ein Körnchen arsenfreies Zink hinein, übergießt mit verdünnter Schwefelsäure und schiebt in den oberen Teil der Röhre

[1]) Pharm. Ztg. 1879, p. 263.
[2]) B. B. 19 (1883), p. 2435.

einen Bausch Watte, der als Filter dient. Über die Mündung des Glases legt man ein Stück Filtrierpapier und auf dieses einen Kristall von Silbernitrat.

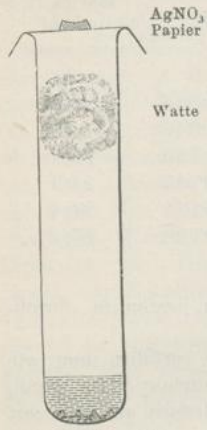


Fig. 14.

Ist Arsen zugegen, so färbt sich das Silbernitrat zuerst gelb und bald darauf schwarz.

Diese Reaktion, welche vielfach zur raschen Prüfung von Säuren des Handels auf Arsen verwendet wird, ist nicht so zuverlässig, wie die Bettendorffsche Probe (Seite 181), weil Phosphorwasserstoff[1]) und Antimonwasserstoff mit Silbernitrat ganz ähnliche Reaktionen geben, während sie nicht von Zinnchlorür reduziert werden.

Läßt man Arsenwasserstoff auf eine verdünnte Silbernitratlösung einwirken, so entsteht die gelbe Verbindung, $AsAg_3$, $3\ AgNO_3$ nicht, weil dieselbe durch das Wasser sofort zersetzt wird:

$$AsH_3 + 6\ AgNO_3 + 3\ HOH = 6\ HNO_3 + As(OH)_3 + 6\ Ag$$

Diese Reaktion verläuft nur dann ganz quantitativ, wenn man die gebildete Salpetersäure durch Ammoniak neutralisiert.

Filtriert man das ausgeschiedene Silber ab und überschichtet das Filtrat mit Ammoniak, so entsteht eine gelbe Zone von Silberarsenit.

Etwas weniger empfindlich als die ursprünglich Gutzeitsche Reaktion, aber recht empfehlenswert, ist die von Flückiger[2]) und Lehmann[3]) angegebene Modifikation derselben.

Statt Arsenwasserstoff auf Silbernitrat lassen sie ihn auf Merkurichloridpapier[4]) einwirken, wobei dieses durch wenig Arsenwasserstoff gelb, durch viel rotbraun gefärbt wird:[5])

$$AsH_3 + 2\ HgCl_2 = 2\ HCl + \underset{\text{gelb}}{AsH(HgCl)_2}$$

$$AsH_3 + 3\ HgCl_2 = 3\ HCl + \underset{\text{rotbraun}}{As(HgCl)_3}\ ^{6)}$$

---

[1]) Das im Handel vorkommende Zink enthält oft geringe Mengen Phosphor.

[2]) Arch. d. Pharm. [3] 27 (1889).

[3]) Pharm. Ztg. Berlin 36 (1892).

[4]) Zur Herstellung des Merkurichloridpapiers, benetzt man Filtrierpapier mit einer alkoholischen Lösung von Merkurichlorid, verdunstet den Alkohol und wiederholt die Operation 4—5mal.

[5]) August Gotthelf J. Soc. Chem. Ind. 22 (1903), p. 191.

[6]) Außer diesen Verbindungen existieren noch: $AsH_2(HgCl)$ und As_2Hg_3 Vgl. A. Partheil, Arch. f. Pharm. 237, S. 121.

Charakteristisch für diese Arsenverbindungen ist ihre Unlöslichkeit in 80%igem Alkohol.

Antimonwasserstoff in geringer Menge erzeugt keine Färbung, dagegen in etwas größerer Menge, einen in Alkohol löslichen braunen Fleck.

Sind daher sowohl Arsen- als auch Antimonwasserstoff zugegen, so erkennt man die Anwesenheit des ersteren durch Einlegen des ausgeschnittenen Fleckes in 80%igen Alkohol, wobei nach kurzer Zeit der braune Antimonfleck verschwindet und der gelbe Arsenfleck deutlich zum Vorschein kommt. Ist aber sehr viel Antimonwasserstoff zugegen, so verschwindet der dadurch erzeugte grauschwarze Fleck beim Behandeln mit Alkohol nicht mehr, so daß in diesem Falle der Nachweis des Arsens unmöglich ist.

3. Die Reinschsche Probe [1]) ist recht bequem, wenn auch nicht so empfindlich, wie die soeben besprochenen Proben.

Taucht man in eine salzsaure Lösung von arseniger Säure einen Streifen blanken Kupferblechs, so färbt sich das Kupfer grau, indem sich Arsen auf das Kupfer niederschlägt, unter Bildung von Kupferarsenid von der Formel As_2Cu_5.

Aus konzentrierten Lösungen scheidet sich das Arsen schon in der Kälte, aus verdünnten erst in der Hitze ab. Bei Anwesenheit von viel Arsen schält sich das graue Kupferarsenid vom Kupfer ab. Da Antimon ebenfalls durch Kupfer aus seinen Lösungen abgeschieden wird, so muß die Anwesenheit des Arsens in der grauen Masse durch eine Reaktion auf trockenem Wege bestätigt werden. Arsensäure wird ebenfalls durch Kupfer reduziert, aber nur in der Hitze.

Man wendet die Reinschsche Probe häufig an zur Nachweisung von Arsen in Tapeten. Die zerschnittene Tapete wird mit Salzsäure (1 : 2) übergossen, ein Stückchen blankes Kupferblech zugesetzt und erhitzt, wobei eine Graufärbung des Kupfers die Anwesenheit von Arsen anzeigt. Tapeten!

Reaktionen auf trockenem Wege.

Metallisches Arsen verbrennt unter Verbreitung von Knoblauchgeruch. Mit Soda gemengt und auf der Kohle erhitzt, geben alle Arsenverbindungen diesen Geruch.

Sauerstoffverbindungen des Arsens werden in der oberen Reduktionsflamme leicht zu Metall reduziert. Hält man unmittelbar über die Probe eine durch Wasser gekühlte, außen glasierte Porzellanschale, so kondensiert sich der Metalldampf auf derselben,

[1]) J. prakt. Ch. 24 (1841), p. 244.

unter Bildung eines braunschwarzen Beschlages, der, mit Natriumhypochloritlösung betupft, sofort verschwindet, indem das Arsen zu Arsensäure oxydiert wird:

$$As_2 + 5\ NaOCl + 3\ H_2O = 5\ NaCl + 2\ H_3AsO_4$$

Hält man die Porzellanschale nicht unmittelbar über die Reduktionsflamme, sondern über die obere Oxydationsflamme, so erhält man einen Oxydbeschlag, indem der emporsteigende Arsendampf mit fahler Flamme zu Arsentrioxyd verbrennt und sich an die Schale ansetzt.

Befeuchtet man den Beschlag mit Silbernitratlösung und haucht dann mit Ammoniak an, so entsteht eine eigelbe Färbung $As(OAg)_3$, die auf Zusatz von mehr Ammoniak verschwindet (Unterschied von Antimon):

$$As_2O_3 + 6\ AgNO_3 + 3\ H_2O = 2\ As(OAg)_3 + 6\ HNO_3$$

Das Anhauchen mit Ammoniak dient zur Neutralisation der gebildeten Salpetersäure, welche das Silberarsenit in Lösung hält.

Antimon = Sb. At.-Gew. = 120·2.

Sp. Gew. = 6·7 – 6·8. F. P. = 625° C. S. P. = ca. 1450° C.

Vorkommen. Das Antimon kommt in der Natur selten in gediegenem Zustande vor; in neuerer Zeit fand man jedoch in Australien größere Mengen des Metalles. Die wichtigsten Verbindungen sind, wie beim Arsen, die Schwefelverbindungen. Der Stibnit (Grauspießglanzerz) (Sb_2S_3), rhombisch kristallisierend, findet sich ausnehmend schön auf Japan. Interessant ist das Vorkommnis als Antimonblende $\begin{matrix} Sb = S \\ \rangle O \\ Sb = S \end{matrix}$ oder Antimonoxysulfid, ein Körper, der sich häufig im Laufe der Analyse bildet.

Von Sauerstoffverbindungen sei das dimorphe Antimontrioxyd genannt, regulär kristallisierend als Senarmontit und rhombisch als Valentinit. Ferner kommt das Antimon in zahlreichen Sulfosalzen vor, von denen das dreibasische (Silbersulfoantimonit oder dunkle Rotgiltigerz $Sb(SAg)_3$ erwähnt sein möge.

Das Antimon ist ein silberweißes, sprödes Metall. An der Luft verbrennt es leicht zu Antimontrioxyd. Lösungsmittel für Antimon ist das Königswasser, durch welches es in Chlorid verwandelt wird. Salpetersäure greift Antimon an, unter Bildung von Antimontrioxyd Sb_2O_3 und Antimonpentoxyd Sb_2O_5, die sich in der konzentrierten Säure etwas lösen, in verdünnter Säure dagegen unlöslich sind.

Das Antimon bildet drei Oxyde:

$$\text{Antimontrioxyd}\quad \begin{matrix} Sb = O \\ \rangle O \\ Sb = O \end{matrix} \qquad \text{Antimonpentoxyd}\quad \begin{matrix} O = Sb = O \\ \rangle O \\ O = Sb = O \end{matrix}$$

und Antimontetroxyd Sb_2O_4, welch letzteres als Antimonylantimonat aufgefaßt werden kann: $Sb \begin{matrix} = O \\ = O \\ - O\ (SbO) \end{matrix}$ und ein völlig indifferenter Körper ist. Das Antimontrioxyd zeigt hauptsächlich basische Eigenschaften, während des Pentoxyd mehr den Charakter eines Säureanhydrides trägt.

A. Antimontrioxydverbindungen.

Durch Verbrennen des Metalles an der Luft erhält man das Trioxyd, das durch stärkeres Erhitzen bei Luftzutritt in das indifferente Sb_2O_4 übergeht.

Durch konzentrierte Salzsäure wird das Trioxyd gelöst unter Bildung von Antimontrichlorid $SbCl_3$, einer Verbindung, welche, wie Wismutchlorid, durch Wasser in basische Salze verwandelt wird, deren Zusammensetzung von der Masse der aufeinander reagierenden Körper abhängig ist. So kennt man ein Oxychlorid $Sb \begin{matrix} = O \\ - Cl \end{matrix}$, das sich nach der Gleichung:

$$Sb \begin{matrix} / Cl \\ - Cl \\ \backslash Cl \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \rangle O \rightleftarrows 2\ HCl + Sb \begin{matrix} = O \\ - Cl \end{matrix} \text{ bildet.}$$

Bei Anwesenheit von viel Wasser entsteht neben dem Oxychlorid noch Oxyd:

$$2\ SbCl_3 + 3\ H_2O \rightleftarrows 6\ HCl + Sb_2O_3$$

Ein Gemisch von Oxychlorid und Oxyd bezeichnet man als „Algarotpulver“ (Sb_2O_3, $2\ SbOCl$).

Durch Kochen mit sehr viel Wasser erhält man das Oxyd. Das Antimontrioxyd bildet drei Hydrate, die den Charakter sehr schwacher Säuren haben; wir kennen:

$$\underset{\text{Orthoantimonige Säure}}{Sb \begin{matrix} / OH \\ - OH \\ \backslash OH \end{matrix}} \qquad \underset{\text{Pyroantimonige Säure}}{\begin{matrix} Sb - OH \\ - OH \\ \rangle O \\ Sb - OH \\ - OH \end{matrix}} \text{ und die hypothetische } \underset{\text{Metantimonige Säure}}{Sb \begin{matrix} = O \\ - OH \end{matrix}}$$

Salze sind nur von der metantimonigen Säure bekannt. Kocht man das Oxyd Sb_2O_3 mit konzentrierter Natron- oder Kalilauge, so geht es in Lösung, scheidet sich aber auf Zusatz von viel heißem Wasser wieder aus. Filtriert man hievon ab, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten tetragonale Tafeln ab, von der Zusammensetzung $Sb \begin{matrix} = O \\ - ONa \end{matrix} + 3\ H_2O$, die jedoch sehr unbeständig sind und an der Luft in Natriumkarbonat und Antimontrioxyd übergehen. Beim Lösen des Antimontrioxyds in der starken Lauge bildet sich jedenfalls zunächst das Orthoantimonit:

$$Sb(ONa)_3 + H_2O = 2\ NaOH + SbO(ONa)$$

das durch Wasser hydrolytisch gespalten wird in Metantimonit und Alkalihydroxyd:

$$Sb \begin{matrix} / ONa \\ - ONa \\ \backslash ONa \end{matrix} + H_2O = 2\ NaOH + Sb \begin{matrix} = O \\ - ONa \end{matrix}$$

Letzteres wird durch noch mehr Wasser vollends in Trioxyd und Alkalihydroxyd zersetzt und so kommt es, daß man beim Versetzen des Trichlorids mit Natronlauge oder Sodalösung eine fast quantitative Fällung von Sb_2O_3 erhält:

$$2\ SbCl_3 + 6\ NaOH = 6\ NaCl + 3\ H_2O + Sb_2O_3$$
$$2\ SbCl_3 + 3\ Na_2CO_3 = 6\ NaCl + 3\ CO_2 + Sb_2O_3$$

Das Antimonoxychlorid $Sb \begin{matrix} = O \\ - Cl \end{matrix}$ und das Natriummetantimonit $Sb \begin{matrix} = O \\ - ONa \end{matrix}$ enthalten, wie auch viele andere Verbindungen, die einwertige Gruppe $Sb \overset{/}{=} O$, die man als Antimonylgruppe bezeichnet.

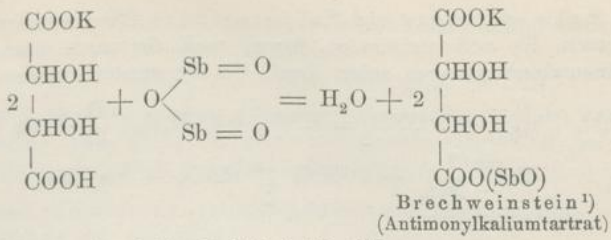
Das Antimonoxychlorid kann daher als das Antimonylchlorid, das Natriummetantimonit als Antimonyloxydnatrium aufgefaßt werden. Auch kennt man ein Antimonylnitrat $Sb \begin{matrix} = O \\ - NO_3 \end{matrix}$ und ein Antimonylsulfat $(SbO)_2SO_4$.[1]) Alle diese Verbindungen werden leicht durch Wasser in Säure und Oxyd gespalten, so daß man sie im Laufe der Analyse fast nie antrifft, ausgenommen das Antimonylchlorid.

Weit beständiger sind die Antimonylverbindungen einiger organischen Oxysäuren, wie die der Weinsäure.

Kocht man Antimontrioxyd mit Weinsteinlösung, so geht es leicht in Lösung, unter Bildung des sogenannten Brechweinsteins:

---

[1]) Auch kennt man $Sb_2(SO_4)_3$, H. Rose, Pogg. Ann. 3, S. 441, und die Doppelsalze: $Sb_2(SO_4)_3$, K_2SO_4 — $Sb_2(SO_4)_3$, Na_2SO_4, A. Guttmann, Archiv. Pharm. 236, S. 477. — S. Metzel, Zeitschr. f. anorg. Ch. 48 (1906), S. 140.



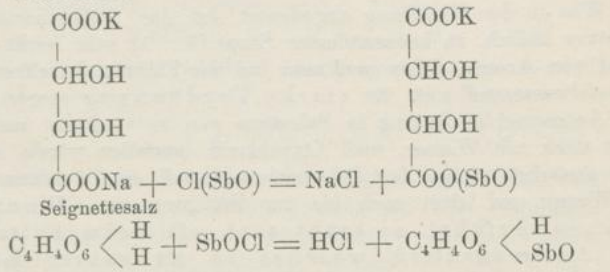
Brechweinstein[1])
(Antimonylkaliumtartrat)

der verhältnismäßig leicht löslich ist in Wasser:

100 Teile Wasser lösen bei:

8·7° C	. . . . .	5·26	Teile Salz
21° C	. . . . .	7·94	„ „
31° C	. . . . .	12·20	„ „
50° C	. . . . .	18·18	„ „
75° C	. . . . .	31·25	„ „

Wie das Antimonyloxyd (Sb_2O_3), so lösen sich alle Antimonylverbindungen in weinsauren Alkalien, unter Bildung von Brechweinstein, so z. B. das Antimonylchlorid leicht in Seignettesalz und auch in Weinsäure:



Seignettesalz

$$C_4H_4O_6 \left\langle \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + SbOCl = HCl + C_4H_4O_6 \left\langle \begin{matrix} H \\ SbO \end{matrix} \right.$$

Der Brechweinstein ist das wichtigste Antimonpräparat des Handels. Wir wollen deshalb hier einiges über sein Verhalten zu Säuren erwähnen.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Brechweinstein mit Salzsäure, so entsteht eine weiße Fällung von Antimonylchlorid:

$$C_4H_4O_6 \left\langle \begin{matrix} K \\ SbO \end{matrix} \right. + 2\ HCl = KCl + C_4H_4O_6 \left\langle \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + SbOCl$$

die durch mehr Säure leicht gelöst:

$$SbOCl + 2\ HCl \rightleftarrows H_2O + SbCl_3$$

und durch Zusatz von mehr Wasser von neuem gefällt wird etc.

---

[1]) Brechweinstein kristallisiert aus wässeriger Lösung mit $^1/_2$ Molekül Wasser: $C_4H_4K(SbO)\ O_6 + {}^1/_2\ H_2O$.

Schwefelsäure und Salpetersäure fällen aus dem Brechweinstein die orthoantimonige Säure, weil die zuerst entstehenden Antimonylverbindungen sofort durch Wasser zersetzt werden:

$$C_4H_4O_6 \left\langle \begin{matrix} K \\ SbO \end{matrix} \right. + 2\,HNO_3 = KNO_3 + C_4H_4O_6 \left\langle \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + Sb \begin{matrix} = O \\ - NO_3 \end{matrix}$$

$$Sb \begin{matrix} = O \\ - NO_3 \end{matrix} + 2\,HOH \rightleftarrows HNO_3 + Sb(OH)_3$$

Reaktionen der Antimontrioxydverbindungen auf nassem Wege.

1. **Wasser** fällt zuerst basisches Salz, das durch mehr Wasser in Oxyd übergeführt wird.

2. **Natronlauge, Ammoniak** und **Alkalikarbonate** fällen amorphes Oxydhydrat.

3. **Schwefelwasserstoff** fällt aus nicht zu sauren Lösungen einen flockigen, orangeroten Niederschlag von Antimontrisulfid:

$$2\,SbCl_3 + 3\,H_2S \rightleftarrows 6\,HCl + Sb_2S_3.$$

Wie in der Gleichung angedeutet, ist das Antimontrisulfid in Salzsäure löslich, in konzentrierter Säure (1 : 1) sehr leicht (Unterschied von Arsen), daher muß man bei der Fällung desselben durch Schwefelwasserstoff stets für starke Verdünnung sorgen. Liegt eine Antimonchloridlösung in Salzsäure vor, so verdünnt man nicht sofort stark mit Wasser, weil Oxychlorid ausfallen würde, sondern leitet zunächst einige Zeit Schwefelwasserstoff ein, verdünnt dann mit Wasser und leitet noch bis zur Sättigung ein. Wenn man nicht so verfährt, so trübt sich oft beim Filtrieren von Antimonsulfid, welches in zu saurer Lösung erzeugt ist, das vollkommen klare Filtrat beim Zusammentreffen mit Wasser (feuchtes Becherglas). Ein erneutes Filtrieren führt zu dem gleichen Resultate. In einem solchen Falle muß man stark mit Wasser verdünnen und dann filtrieren.

Das Antimontrisulfid ist löslich in Schwefelammonium, unter Bildung von Sulfosalzen:

$$Sb_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,Sb(SNH_4)_3\ ^{1)}$$

---

[1]) Dieses Triammoniumsulfosalz ist nicht isoliert worden, man kennt nur das Monometallsalz $Sb \begin{matrix} = S \\ - SNH_4 \end{matrix}$ in festem Zustande. In Lösung, besonders bei Gegenwart von viel Schwefelammonium, wird jedenfalls das Ion $SbS_3 \equiv$ vorhanden sein.

Bei Anwendung von gelbem Schwefelammonium entstehen Ammoniumsalze der Sulfoantimonsäure:

$$Sb_2S_3 + 2\,(NH_4)_2S_2 = SbS(SNH_4)_3 + SbS_3NH_4$$

Durch längeres Kochen des Ammoniumsulfoantimonites an der Luft scheidet sich häufig das stark rot gefärbte Oxysulfid aus:

$$2\,Sb(SNH_4)_3 + 8\,O = 2\,(NH_4)_2S_2O_3 + 2\,NH_3 + H_2O + Sb_2S_2O$$

Durch Kochen von Antimonchlorid mit Natriumthiosulfat erhält man ebenfalls das Oxysulfid:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2S_2O_3 = 6\,NaCl + 4\,SO_2 + Sb_2S_2O$$

das sich beim Erwärmen mit Schwefelammonium wieder zu Sulfosalz löst.

Auch in Kali- oder Natronlauge ist das Antimonsulfid unter Bildung von Sulfosalz und Oxysulfosalz löslich:

$$Sb_2S_3 + 2\,KOH = H_2O + Sb\begin{matrix}=O\\-SK\end{matrix} + Sb\begin{matrix}=S\\-SK\end{matrix}\ ^{1)}$$

Durch Säuren werden die Sulfosalze zersetzt unter Abscheidung von Antimontrisulfid und Entwicklung von Schwefelwasserstoff:

$$2\,Sb(SNH_4)_3 + 6\,HCl = 6\,NH_4Cl + 2\,Sb(SH)_3$$

und die unbeständige Sulfosäure zerfällt weiter:

$$2\,Sb(SH)_3 = 3\,H_2S + Sb_2S_3$$

Die Lösung des Sulfids in Kalilauge scheidet ebenfalls auf Säurezusatz wieder Sulfid aus:

$$Sb\begin{matrix}=O\\-SK\end{matrix} + Sb\begin{matrix}=S\\-SK\end{matrix} + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2O + Sb_2S_3$$

4. **Zink** fällt aus Antimonverbindungen metallisches Antimon. Man bringt die salzsaure Antimonlösung auf ein Platinblech und taucht ein Stück Zinkblech in die Lösung, so daß das Platin gleichzeitig berührt wird. Das Antimon scheidet sich am Platin mit schwarzer Farbe aus, und verschwindet nicht beim Entfernen des Zinks (Unterschied von Zinn).

5. **Jodkalium** setzt mit Antimontrioxydverbindungen kein Jod in Freiheit. (Unterschied von Antimonpentoxyd.)

B. Antimonpentoxydverbindungen.

Das Antimonpentoxyd Sb_2O_5 entsteht als gelbes Pulver durch Oxydation von Antimon mit konzentrierter Salpetersäure und schwaches

[1]) Häufig findet man die Angabe, daß beim Lösen von Sb_2S_3 in Kalilauge ein Gemisch von Sulfo- und Oxysalz entstehe. Dies kann kaum richtig sein, denn die Alkaliantimonite werden leicht durch Wasser in Kalilauge und Oxydhydrat gespalten und das letztere scheidet sich aus. Obige Lösung kann sehr stark mit Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben, folglich enthält sie kein Antimonit.

Glühen des Reaktionsprodukts (Antimonsäure). Bei starkem Glühen verliert es Sauerstoff und geht in das sehr beständige Antimonylantimonat Sb_2O_4 über.

In konzentrierter Salzsäure löst sich das Pentoxyd unter Bildung des Pentachlorids:

$$Sb_2O_5 + 10\ HCl = 5\ H_2O + 2\ SbCl_5$$

Versetzt man diese Lösung mit Wasser, so entsteht zunächst eine weiße Fällung von Antimonoxychlorid SbO_2Cl, das durch mehr Wasser in der Hitze leicht in Antimonsäure übergeht:

$$SbCl_5 + 2\ H_2O \rightleftarrows 4\ HCl + SbO_2Cl$$
$$SbO_2Cl + 2\ HOH \rightleftarrows HCl + SbO_4H_3$$

Weinsäure verhindert die Fällung des Pentachlorids durch Wasser, weil das Oxychlorid, wie das SbOCl (Seite 199), in Weinsäure löslich ist.

Das Antimonpentoxyd ist ein Säureanhydrid, von dem sich, wie von der Phosphorsäure, drei Säuren ableiten:

$$O = Sb \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \qquad O = Sb \begin{cases} = O \\ OH \end{cases} \qquad O = Sb \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} > O$$

Orthoantimonsäure — Metantimonsäure

$$O = Sb \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Pyroantimonsäure

die alle dargestellt worden sind. Von den Salzen dieser Säuren kennt man hauptsächlich die der Meta- und Pyrosäure. Die Trimetallsalze der Orthosäure sind nicht bekannt, wohl aber das Monometallsalz. Alle Antimonate, als Salze der sehr schwachen Antimonsäuren, sind sehr unbeständig und werden durch Wasser gespalten.

Schmilzt man Antimonpentoxyd mit viel Kaliumhydroxyd, so erhält man eine Schmelze, welche jedenfalls das Trimetallsalz der Orthoantimonsäure enthält. Löst man die Schmelze in wenig Wasser und läßt kristallisieren, so bilden sich warzenförmige zerfließliche Kristalle von Kaliumpyroantimonat $K_4Sb_2O_7$.

Das zuerst entstandene Orthosalz ist durch das Wasser wie folgt zersetzt worden:

$$\left.\begin{array}{l} O = Sb \begin{cases} OK \\ OK \\ OK \end{cases} \\ O = Sb \begin{cases} OK \\ OK \\ OH \end{cases} \end{array}\right. + HOH \rightleftarrows 2\ KOH + \left.\begin{array}{l} O = Sb \begin{cases} OK \\ OK \end{cases} \\ > O \\ O = Sb \begin{cases} OK \\ OK \end{cases} \end{array}\right.$$

Durch viel kaltes Wasser, rascher durch kurzes Kochen mit wenig Wasser, verwandelt sich dieses zerfließliche Salz allmählich unter Abspaltung von KOH in das saure Salz:

$$\begin{array}{l} O = Sb \begin{array}{l} -OK \\ -OK \end{array} \\ \quad\quad\quad > O \\ O = Sb \begin{array}{l} -OK \\ -OK \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ HOH \\ + \\ HOH \end{array} \rightleftarrows 2\,KOH + \begin{array}{l} O = Sb \begin{array}{l} -OK \\ -OH \end{array} \\ \quad\quad\quad > O \\ O = Sb \begin{array}{l} -OH \\ -OK \end{array} \end{array}$$

welches ein körniges, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver [1]) darstellt. In Wasser von 40° bis 50° löst es sich reichlich auf und wir benützen diese Lösung zur Prüfung auf Natrium, da das Natriumsalz sehr viel unlöslicher ist als das Kaliumsalz.

Kocht man das körnige Kaliumsalz anhaltend mit viel Wasser, so nimmt es allmählich Wasser auf und geht in das leicht lösliche Monometallsalz der Orthoantimonsäure über:

$$\begin{array}{l} O = Sb \begin{array}{l} -OK \\ -OH \end{array} \\ \quad\quad\quad > O \\ O = Sb \begin{array}{l} -OH \\ -OK \end{array} \end{array} + H_2O \rightleftarrows 2\ O = Sb \begin{array}{l} /OK \\ -OH \\ \backslash OH \end{array}$$

das beim Verdampfen der Lösung als gummiartige Masse von der Zusammensetzung $2\,KH_2SbO_4 + H_2O$ erhalten wird, durch längeres Kochen der wässerigen Lösung aber weiter KOH und amorphe Orthoantimonsäure abspaltet:

$$O = Sb \begin{array}{l} /OK \\ -OH \\ \backslash OH \end{array} + HOH \rightleftarrows KOH + O = Sb \begin{array}{l} /OH \\ -OH \\ \backslash OH \end{array}$$

Durch Säuren werden alle Antimonate, unter Abscheidung von amorpher Antimonsäure, zersetzt.

Das gummiartige Monometallsalz gibt mit Natriumsalzen eine amorphe Fällung, die erst allmählich kristallinisch wird, während das pyroantimonsaure Kalium sofort die kristallinische Fällung gibt.

Zur Bereitung eines empfindlichen Reagens auf Natrium verfährt man wie folgt:

Man versetzt das käufliche Kaliumantimonat, das oft stark mit Antimonit verunreinigt ist, mit konzentrierter Salpetersäure und kocht, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, gießt die Säure ab, wäscht die ungelöste, schwere, pulverige Antimonsäure durch Dekantation mit Wasser und kocht mit doppelt normaler Kalilauge mehrere Minuten. So erhält man das saure, körnige

[1]) Das körnige Salz hat die Zusammensetzung $K_2H_2Sb_2O_7 + 6\,H_2O$.

Kaliumsalz ganz rein. Man kühlt ab, schüttelt [1]) und filtriert. Das erhaltene Filtrat reagiert sofort mit einem Tropfen irgend einer normalen Natriumsalzlösung.

Reaktionen der Antimonpentoxydverbindungen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung des gereinigten Kaliumantimonates in Salzsäure.

1. **Schwefelwasserstoff** fällt aus mäßig sauren Lösungen orangerotes Pentasulfid:

$$2\,SbCl_5 + 5\,H_2S = 10\,HCl + Sb_2S_5$$

Das Antimonpentasulfid ist in starker Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Bildung von Trichlorid und Abscheidung von Schwefel löslich:

$$Sb_2S_5 + 6\,HCl = 3\,H_2S + S_2 + 2\,SbCl_3$$

Ferner löst es sich wie das Trisulfid in Schwefelalkalien und in Alkalien, nicht aber in Ammonkarbonat. Bei der Behandlung mit Schwefelalkalien entstehen Sulfosalze:

$$Sb_2S_5 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,SbS(SNH_4)_3$$

die durch Säuren unter Abscheidung des Pentasulfids und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt werden:

$$2\,SbS(SNH_4)_3 + 6\,HCl = 6\,NH_4Cl + 3\,H_2S + Sb_2S_5$$

Alkalien lösen das Pentasulfid unter Bildung von Sulfosalz und Oxysulfosalz:

$$Sb_2S_5 + 6\,KOH = SbS(SK)_3 + SbS(OK)_3 + 3\,H_2O$$

2. **Jodwasserstoff** reduziert Antimonpentoxydverbindungen in saurer Lösung zu Antimontrioxydverbindungen unter Abscheidung von Jod:

$$SbCl_5 + 2\,HJ = 2\,HCl + SbCl_3 + J_2$$

(Unterschied von Antimontrioxyd.)

3. **Naszierender Wasserstoff.** Behandelt man eine Antimonverbindung, sei es Tri- oder Pentoxydverbindung, mit naszierendem Wasserstoff, so erhält man Antimonwasserstoff:

$$Sb_2O_3 + 6\,H_2 = 3\,H_2O + 2\,SbH_3$$
$$Sb_2O_5 + 8\,H_2 = 5\,H_2O + 2\,SbH_3$$

Entwickelt man den Antimonwasserstoff in den Marshschen Apparat (vgl. Seite 188) und leitet das Gas durch eine glühende Röhre, so entsteht, wie beim Arsenwasserstoff, ein Spiegel von

[1]) Kaliumpyroantimonat bildet leicht übersättigte Lösungen.

metallischem Antimon. Da aber der Antimonwasserstoff weit unbeständiger ist als die entsprechende Arsenverbindung, so findet die Zersetzung bei viel niedrigerer Temperatur statt; man erhält zum Teil vor der Glühstelle einen Antimonspiegel. (Unterschied von Arsen.)

Zündet man den aus dem Marshschen Apparat entweichenden Antimonwasserstoff an, so verbrennt er mit fahl grüner Farbe zu Wasser und Antimontrioxyd. Hält man einen glatten Porzellantiegeldeckel unmittelbar über die Ausströmungsöffnung, so bildet sich auf dem Deckel ein metallisch glänzender Antimonfleck, der beim Betupfen mit Natriumhypochloritlösung nicht verschwindet. (Unterschied von Arsen.)

Läßt man Antimonwasserstoff auf Silbernitratlösung [1]) einwirken, so entsteht eine schwarze Fällung von Antimonsilber.

$$SbH_3 + 3\,AgNO_3 = SbAg_3 + 3\,HNO_3$$

Reaktionen des Antimons auf trockenem Wege.

Antimonverbindungen erteilen der Flamme eine fahle, grünlich weiße Farbe. Mit Soda auf der Kohle erhitzt, erhält man ein sprödes Metallkorn, umgeben von einem weißen Beschlag.

Sauerstoffverbindungen des Antimons werden, in der oberen Reduktionsflamme erhitzt, zu Metall reduziert, das sich verflüchtigt und in der oberen Flamme zu Trioxyd verbrennt, das auf einer außen glasierten Porzellanschale aufgefangen, beim Befeuchten mit Silbernitrat und Anhauchen mit Ammoniak geschwärzt wird, infolge der Ausscheidung von metallischem Silber:

$$Sb_2O_3 + 4\,AgNO_3 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O = 4\,NH_4NO_3 + Sb_2O_5 + Ag_4$$

Zinn = Sn. At.-Gew. = 118·10.

Sp. Gewicht = 7·29. F. P. = 232° C. S. P. = ca. 1500° C.

Vorkommen. Das Zinn kommt nicht gediegen, sondern fast ausschließlich als Dioxyd Sn_2O_4 vor, und zwar als Zinnstein (Cassiterit), tetragonal kristallisierend, isomorph dem Rutil (Ti_2O_4), dem Zirkon (SiO_2, ZrO_2) und dem Polianit (Mn_2O_4).

Das Zinn ist ein silberweißes Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur duktil ist. Bei sehr niedriger Temperatur und bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt ist es dagegen so spröde, daß es pulverisiert werden kann. Will man daher pulveriges Zinn darstellen, so erhitzt man es in einer Porzellanschale bis zum

[1]) Festes Silbernitrat wird durch SbH_3 zuerst gelb, dann schwarz gefärbt, genau wie durch Arsenwasserstoff (s. S. 193).

Schmelzen, entfernt die Flamme und rührt rasch mit einem Pistill um. Es kühlt sich bald ab (auf ca. 200°), wird spröde und liefert ein sehr feines Pulver.

Das Zinn löst sich in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung:

$$Sn + 2\,HCl = SnCl_2 + H_2$$

Bei Gegenwart von Platin und bei niedriger Temperatur geht die Lösung viel rascher von statten. Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure wird das Zinn nur langsam gelöst.

Salpetersäure vom spez. Gew. 1·2—1·3 löst das Zinn nicht, sondern oxydiert es zu b-Zinnsäure (Metazinnsäure):

$$3\,Sn + 4\,HNO_3 + H_2O = 3\,SnO(OH)_2 + 4\,NO$$

Kalte verdünnte Salpetersäure löst das Metall langsam ohne Gasentwicklung auf, unter Bildung von Ammonium- und Stannonitrat. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen: zunächst entsteht Stannonitrat und Wasserstoff:

$$Sn + 2\,HNO_3 = Sn(NO_3)_2 + H_2$$

Der naszierende Wasserstoff reduziert dann die Salpetersäure zu Ammoniak:

$$HNO_3 + 8\,H = 3\,H_2O + NH_3$$

das mit der überschüssigen Säure Ammonnitrat liefert. Die Gesamtreaktion gestaltet sich daher wie folgt:

$$4\,Sn + 10\,HNO_3 = 4\,Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\,H_2O$$

In Königswasser löst sich das Zinn unter Bildung von Stannichlorid:

$$3\,Sn + 4\,HNO_3 + 12\,HCl = 4\,NO + 8\,H_2O + 3\,SnCl_4$$

In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Zinn sehr langsam, leicht dagegen in heißer, konzentrierter Säure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Bildung von Stannisulfat:

$$Sn + 4\,H_2SO_4 = 2\,SO_2 + 4\,H_2O + Sn(SO_4)_2$$

Das Zinn bildet zwei Oxyde:

Das Zinnmonoxyd (Stannooxyd)	und das	Zinndioxyd (Stannioxyd)
$Sn = O$		$Sn \begin{matrix} = O \\ = O \end{matrix}$

Von den beiden Oxyden leiten sich Salze ab, die Stanno- und Stanniverbindungen, von denen erstere zweiwertiges, letztere vierwertiges Zinn enthalten.

A. Stannoverbindungen.

Das Stannooxyd ist, je nach der Darstellung, ein olivengrünes bis schwarzes Pulver, das an der Luft, besonders rasch beim Erhitzen, in das weiße Stannioxyd übergeht, ein Verhalten, das allen Stannoverbindungen zukommt. Durch Lösen des Stannooxydes oder besser durch Lösen des Metalles in Chlorwasserstoffsäure, erhält man das Stannochlorid, das wichtigste Stannosalz.

Dasselbe kommt mit zwei Molekeln Kristallwasser ($SnCl_2 + 2\,H_2O$) als sogenanntes „Zinnsalz“ in den Handel.

Behandelt man die frischen Kristalle des Zinnsalzes mit sehr wenig Wasser, so lösen sie sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit. Fügt man aber mehr Wasser hinzu, so trübt sich die Lösung stark, indem sich basisches Salz abscheidet:

$$Sn\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + HOH \rightleftarrows HCl + Sn\begin{matrix}-OH\\-Cl\end{matrix}$$

das in Chlorwasserstoffsäure leicht löslich ist.

Aber auch die klare konzentrierte Lösung trübt sich an der Luft bald, infolge der Bildung des gleichen basischen Salzes und unter Abspaltung von Chlor:

$$\begin{matrix}Sn\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix}\\Sn\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix}\end{matrix} + O + HOH = 2\,Sn\begin{matrix}-OH\\-Cl\end{matrix} + Cl_2$$

Das Chlor wird jedoch nicht frei, sondern lagert sich an noch nicht zersetztes Stannochlorid und erzeugt Stannichlorid:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$$

Behandelt man Zinntetrachlorid mit metallischem Zinn, so geht letzteres in Lösung, wobei wiederum Stannochlorid entsteht:

$$SnCl_4 + Sn = 2\,SnCl_2$$

Um daher eine Stannochloridlösung (Zinnchlorürlösung) wirksam zu erhalten, versetzt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, um die Bildung des basischen Salzes zu verhüten, und mit metallischem Zinn, um das stets sich bildende Stannichlorid in Stannochlorid zu verwandeln.

Eine solche Lösung nimmt beständig an Stärke zu, da das metallische Zinn von derselben aufgenommen wird.

Will man ihre Konzentration unverändert erhalten, was nur für quantitative Zwecke nötig ist, so bewahrt man die salzsaure Lösung des Stannochlorides, ohne metallisches Zinn zuzusetzen, bei Luftabschluß auf (in einer Kohlensäureatmosphäre).

Die Stannoverbindungen sind meist farblos. Das Oxyd ist, wie schon erwähnt, schwarz, das Sulfid dunkelbraun.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kalium-** und **Natriumhydroxyd** erzeugen eine weiße, gallertartige Fällung von Stannohydroxyd:

$$SnCl_2 + 2\,KOH = 2\,KCl + Sn(OH)_2$$

die leicht im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist, unter Bildung einer salzartigen Verbindung, des Kaliumstannites:

$$Sn(OH)_2 + KOH = H_2O + Sn\begin{matrix}-OH\\-OK\end{matrix}\ ^{1)}$$

Aber auch in Chlorwasserstoffsäure löst sich das Hydroxyd leicht. Es verhält sich daher das Zinnhydroxyd wie das Zink-, Aluminium- und Chromhydroxyd, bald als Base, bald als Säure.

Die alkalische Lösung der Alkalistannite kann sich unter Umständen braunschwarz bis schwarz färben, besonders beim Erwärmen oder bei Anwendung sehr konzentrierter Alkalilauge, indem entweder metallisches Zinn oder Zinnmonoxyd abgeschieden wird.

Aus verdünnter Kalilauge scheidet sich nach längerem Stehen allmählich, rascher beim Erhitzen, schwarzes Zinnmonoxyd ab:

$$Sn\begin{matrix}-OH\\-OK\end{matrix} = KOH + SnO$$

und aus ganz konzentrierter Kalilauge scheidet sich fast nur schwarzes metallisches Zinn ab:

$$2\,Sn\begin{matrix}-OH\\-OK\end{matrix} + 2\,H_2O = [Sn(OH)_6]\,K_2 + Sn\ ^{2)}$$

2. **Ammoniak und Alkalikarbonate** fällen weißes Hydroxyd nicht ganz unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels:

$$SnCl_2 + 2\,NH_4OH = 2\,NH_4Cl + Sn(OH)_2$$

$$SnCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O = 2\,NaCl + CO_2 + Sn(OH)_2$$

3. **Schwefelwasserstoff** erzeugt in nicht zu saurer Lösung eine braune Fällung von Stannosulfid:

$$SnCl_2 + H_2S \rightleftarrows 2\,HCl + SnS$$

---

[1]) Nach Hantzsch, Zeitschr. f. anorg. Ch. (1902), Bd. XXX, S. 289, enthält die Lösung zinnameisensaures Kalium:

[2]) Ditte, Compt. rend. **94**, S. 792, 864.

leicht löslich in starker Salzsäure; daher fällt bei Anwesenheit von viel Salzsäure kein Stannosulfid. Verdünnt man aber die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung stark mit Wasser, so fällt es vollständig aus.

In Ammoniak und Ammonkarbonat ist das Stannosulfid unlöslich (Unterschied von Arsen, ebenso in farblosem Schwefelammonium (Unterschied von Arsen und Antimon), dagegen leicht löslich in gelbem Schwefelammonium, unter Bildung von Ammoniumsulfostannat:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = Sn \begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup S \\ \text{—— } SNH_4 \\ \diagdown\!\!\diagdown SNH_4 \end{array}$$

Säuert man diese Lösung mit irgend einer Säure an, so fällt gelbes Stannisulfid aus:

$$Sn \begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup S \\ \text{— } SNH_4 \\ \diagdown\!\!\diagdown SNH_4 \end{array} + 2\,HCl = 2\,NH_4Cl + H_2S + SnS_2$$

4. **Merkurichlorid** erzeugt in Stannosalzlösungen eine weiße Fällung von Merkurochlorid:

$$\begin{array}{l} Hg \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{array} \\ Hg \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{array} \end{array} + SnCl_2 = SnCl_4 + \begin{array}{l} Hg - Cl \\ | \\ Hg - Cl \end{array}$$

Ist aber das Zinnchlorür im Überschuß vorhanden, so wird das Merkurochlorid zu grauem Metall reduziert:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2$$

5. Noch empfindlicher ist die **Goldprobe.** Versetzt man eine Goldchloridlösung mit einer Spur von Zinnchlorür, so wird fein zerteiltes metallisches Gold gefällt:

$$2\,AuCl_3 + 3\,SnCl_2 = 3\,SnCl_4 + Au_2$$

das bei auffallendem Lichte betrachtet braun, bei durchgehendem Lichte aber blaugrün gefärbt erscheint.

6. **Metallisches Zink** scheidet aus Stanno-, wie aus Stannisalzlösungen, das Zinn als schwammiges Metall aus, das am Zink haften bleibt:

$$SnCl_2 + 2\,Zn = 2\,ZnCl_2 + Sn$$

Das fein zerteilte, schwammige Metall ist in starker Salzsäure sehr leicht löslich, und man führt daher den Versuch nicht in sehr stark saurer Lösung aus, weil das Metall infolge der heftigen Wasserstoffentwicklung vom Zink abgeschleudert und von der Säure wieder gelöst wird. Am besten operiert man wie folgt: Man bringt

einige Tropfen der zu prüfenden nicht zu sauren Lösung auf ein Stück Platinblech und taucht ein Stück blankes Zinkblech hinein, aber so, daß es die Platinunterlage berührt. Es scheidet sich so das Zinn teils am Zink,[1]) teils am Platin aus, unter Bildung eines grauen Fleckes, der beim Entfernen des Zinks sofort verschwindet, vorausgesetzt, daß die Lösung noch sauer ist (Unterschied von Antimon). Läßt man das Zink so lange einwirken, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, so verschwindet selbstverständlich der graue Zinnfleck nicht. Fügt man aber einige Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu, so beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung und der Fleck verschwindet rasch. Der Grund, weshalb das Zinn sich auf das Platin, trotz Anwesenheit starker Säure, niederschlägt, ist der: Durch Berührung des Platins mit dem Zink entsteht ein galvanischer Strom, welcher vom Zink zum Platin fließt; das Platin wird zur Kathode, an der das Zinn sich abscheidet. Entfernt man das Zink, so hört der Strom auf und die lösende Wirkung der Salzsäure kommt zur Geltung, der Fleck verschwindet.

B. Stanniverbindungen.

Die Stanniverbindungen, die sämtlich farblos sind, ausgenommen das gelbe Sulfid SnS_2, können nicht durch Auflösen des Oxydes SnO_2, von dem sie sich ableiten, erhalten werden, weil das Oxyd von Säuren kaum angegriffen wird. Man erhält sie auf indirektem Wege, entweder vom metallischen Zinn oder von einer Stannoverbindung ausgehend.

Die einfachen Stanniverbindungen werden alle, mehr oder weniger leicht, durch Wasser vollständig gespalten, so daß der Analytiker sie fast niemals antrifft. Das Nitrat $Sn(NO_3)_4$ und das Sulfat $Sn(SO_4)_2$ zersetzen sich in der Kälte sehr rasch in Säure und Stannihydroxyd. Die Halogenverbindungen sind weit beständiger und werden nur durch viel Wasser in der Hitze zersetzt; wir wollen daher die Reaktionen der Stanniverbindungen an Hand der Halogenverbindungen betrachten.

Das Stannichlorid $SnCl_4$ erhält man durch Chlorierung von metallischem Zinn mittels trockenen Chlorgases:

$$Sn + 2\,Cl_2 = SnCl_4$$

Das Stannichlorid ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 120° C siedet. Versetzt man es mit wenig Wasser, so erstarrt es bald, unter Bildung von monosymmetrisch kristallisierenden Hydraten:

[1]) Bei schwach saurer Lösung scheidet sich das Zinn hauptsächlich am Zink ab, bei stark saurer Lösung jedoch, wie sie bei der Analyse meist vorliegt, am Platin.

$$\begin{array}{l} SnCl_4 + 3\ H_2O \\ SnCl_4 + 5\ H_2O \\ \hline SnCl_4 + 8\ H_2O \end{array}$$

wovon das mit 5 H_2O Handelssalz ist; es findet in der Färberei als Beize vielfache Anwendung.

Versetzt man diese Hydrate mit mehr Wasser, so lösen sie sich leicht zu einer völlig klaren, stark sauren Flüssigkeit, die sich beim Kochen (der sehr verdünnten frischbereiteten Lösung) allmählich, unter Abscheidung von voluminösem Stannihydrat, stark trübt:

$$SnCl_4 + 4\ HOH \rightleftarrows 4\ HCl + Sn(OH)_4$$

Bei sehr großer Verdünnung trübt sich die Lösung schon in der Kälte. Die so abgeschiedene Zinnsäure fällt weder in der Kälte noch in der Hitze quantitativ, weil ein großer Teil derselben in der hydrosolen Form vorhanden ist. Durch Aussalzen in der Hitze (vgl. Seite 76), am besten mit Ammonnitrat, läßt sich leicht eine quantitative Abscheidung der Zinnsäure bewerkstelligen.

Zu analytischen Zwecken läßt sich eine Stannilösung am bequemsten durch Chlorierung oder Bromierung von Stannochlorid herstellen.

Versetzt man eine Stannochloridlösung mit Chlor, so bildet sich leicht in der Kälte Stannichlorid:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$$

Da aber das Chlor in der verdünnten Lösung farblos ist, so ist es schwer, den Endpunkt der Chlorierung zu erkennen, was bei der Bromierung sehr leicht ist.

Fügt man nämlich zu Stannochloridlösung starkes Bromwasser unter beständigem Umrühren tropfenweise hinzu, so verschwindet die braune Farbe, solange noch Stannochlorid vorhanden ist und bleibt erst bei vollendeter Oxydation bestehen. Die Lösung enthält alsdann ein Gemisch von Stannichlorid und Stannibromid:

$$2\ SnCl_2 + 2\ Br_2 = SnCl_4 + SnBr_4$$

Wie das Platintetrachlorid sich mit Chlorwasserstoffsäure verbindet, unter Bildung der komplexen Platinichlorwasserstoffsäure, so verbindet sich das Zinntetrachlorid mit der Salzsäure, unter Bildung der wenig beständigen Stannichlorwasserstoffsäure:[1])

$[PtCl_6]H_2$	$[SnCl_6]H_2$
Platinichlorwasserstoffsäure	Stannichlorwasserstoffsäure

[1]) Seubert, B. B. **20** (1887), S. 793. Ferner: Bellucci & Parravano, Z. f. anorg. Ch. **45** (1905), S. 145.

und liefert, wie jene schön kristallisierende, in Wasser leicht lösliche Alkalisalze, wovon das Ammoniumsalz $[SnCl_6](NH_4)_2$, unter dem Namen Pinksalz, Handelsartikel ist. Das oben besprochene Stannichlorid ($SnCl_4$) pflegt man a-Stannichlorid zu nennen, zum Unterschied von einer Verbindung, die wir weiter unten kennen lernen werden und die als b-Stannichlorid (Stannylchlorid) bezeichnet wird.

Reaktionen der a-Stanniverbindungen.

1. **Salzsäure und Schwefelsäure** erzeugen in mäßig konzentrierten Stannichloridlösungen, sogar nach längerem Stehen, keine Fällung (Unterschied von b-Stanniverbindungen). Bei sehr großer Verdünnung entsteht in der schwefelsauren Lösung eine starke Fällung von basischem Sulfat. Auch in der sehr verdünnten salzsauren Lösung bildet sich allmählich eine geringe Trübung, die beim Kochen der Lösung sehr stark wird:

$$SnCl_4 + 4\ HOH \rightleftarrows 4\ HCl + Sn(OH)_4$$

2. **Kaliumsulfat und Natriumsulfat** erzeugen in a-Stannisalzlösungen in der Kälte keine Fällung (Unterschied von Stannylchlorid), in der Hitze aber fällt alles Zinn als Hydrat aus.

3. **Kalium- oder Natriumhydroxyd.** Versetzt man eine Stannisalzlösung mit Alkalihydroxyd, so erhält man einen voluminösen, gallertartigen, weißen Niederschlag:

$$SnCl_4 + 4\ KOH = 4\ KCl + Sn(OH)_4$$

von der Formel $\mathbf{Sn(OH)_4}$, wenn lufttrocken, und $\mathbf{SnO(OH)_2}$, wenn über Schwefelsäure getrocknet. [1])

In einem Überschuß von Alkalihydroxyd löst sich der Niederschlag leicht, unter Bildung von Salzen, die sich nicht von den obigen Hydraten, sondern von dem noch nicht in reinem Zustande dargestellten Hydrat $[Sn(OH)_6]H_2$ ableiten:

$$Sn(OH)_4 + 2\ KOH = [Sn(OH)_6]\ K_2$$

Auch in Ammoniak löst sich das Hydrat, aber nur bei Abwesenheit von Ammonsalzen.

Durch seine Löslichkeit in Alkalien verhält sich demnach das Stannihydroxyd wie eine Säure, die Hexaoxyzinnsäure, die nach Bellucci und Parravano [2]) zu der Stannichlorwasserstoffsäure in derselben Beziehung steht wie die Hexaoxyplatinsäure zu der Platinichlorwasserstoffsäure:

$[PtCl_6]H_2$	$[SnCl_6]H_2$
Platinichlorwasserstoffsäure	Stannichlorwasserstoffsäure

[1]) Bellucci & Parravano, Z. f. anorg. Ch. **45** (1905), S. 156.
[2]) loc cit.

$[Pt(OH)_6]H_2$ Hexaoxyplatinsäure — $[Sn(OH)_6]H_2$ Hexaoxyzinnsäure

Die Salze der Hexaoxyzinnsäure bezeichnet man kurzweg als Stannate oder a-Stannate, zum Unterschied von den b-Stannaten oder Metastannaten, die sich von einer polymeren Zinnsäure $(H_2SnO_3)_5$ ableiten. (Siehe weiter unten.)

Für die a-Stannisäure ist charakteristisch ihre leichte Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren in der Kälte. Sie löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure und dadurch verhält sich Stannihydrat auch als Base. Beim Kochen der verdünnten sauren Lösung des Hydrates fällt Zinnsäure aus (besonders leicht aus der schwefelsauren Lösung), die sich in verdünnten Säuren in der Kälte wieder löst, vorausgesetzt, daß das Kochen nicht lange fortgesetzt wird. In letzterem Falle findet eine Polymerisation der a-Zinnsäure zu b-Zinnsäure statt, die in verdünnten Säuren unlöslich ist.

4. **Kaliumkarbonat** fällt aus Stannichloridlösungen Zinnsäure aus, die im Überschuß des Fällungsmittels vollständig gelöst wird (Unterschied von b-Zinnsäure):

$$SnCl_4 + 2\,K_2CO_3 + 2\,H_2O = 4\,KCl + 2\,CO_2 + Sn(OH)_4$$

5. **Natriumkarbonat** verhält sich ebenso, nur wird der Niederschlag nicht so leicht im Überschuß gelöst.

6. **Ammoniak** fällt aus Stannichloridlösungen Zinnsäure; Weinsäure verhindert die Fällung (Unterschied von b-Zinnsäure).

Reaktionen der b-Stanniverbindungen.

(Metazinnsäureverbindungen.)

Durch Oxydation des metallischen Zinns mit heißer Salpetersäure vom sp. Gew. 1·3 bildet sich zunächst Stanninitrat, das durch Kochen mit Wasser vollständig hydrolytisch in Salpetersäure und Metazinnsäure gespalten wird.

Die Metazinnsäure stellt ein weißes, in Salpetersäure unlösliches Pulver dar, dem über Schwefelsäure getrocknet, die Formel

$$H_2SnO_3$$

zukommt, das also empirisch dieselbe Zusammensetzung hat, wie das aus Stannichloridlösung durch Fällung mit Alkalien erhaltene Hydrat, von dem es sich jedoch in vielen Reaktionen wesentlich unterscheidet.

Während die a-Zinnsäure, wie bereits erwähnt, sich leicht in verdünnten Mineralsäuren löst, ist die b-Zinnsäure darin fast unlöslich.

1. Behandelt man die b-Zinnsäure kurze Zeit mit konz. Salzsäure, so bildet sich ein Chlorid, das in Salzsäure unlöslich ist, dagegen leicht löslich in Wasser. Die Lösung enthält das sogenannte b-Stannichlorid (passender wäre die Bezeichnung Stannylchlorid) von der Zusammensetzung:

$$Sn_5O_5Cl_2(OH)_8$$ [1])

2. Versetzt man die wässerige Lösung des Stannylchlorides mit Salzsäure, so fällt fast alles Zinn wieder aus in Form einer höher chlorierten Verbindung von der Zusammensetzung:

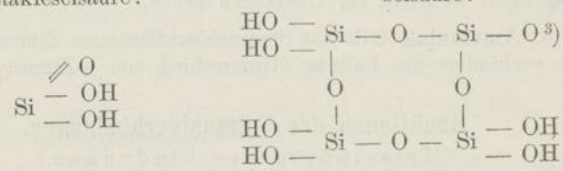
$$Sn_5O_5Cl_4(OH)_6 + 4\,H_2O$$ [2])

3. Erhitzt man eine wässerige Lösung von Stannylchlorid zum Sieden, so fällt fast alles Zinn als b-Zinnsäure aus, die in verdünnten Säuren unlöslich ist.

Dieses verschiedene Verhalten der beiden Chloride, sowie der beiden Säuren, kann man durch folgende Überlegung erklären: Wie die der Zinnsäure nahe verwandte Kieselsäure in zahlreichen Silikaten in verschiedenen polymeren Formen auftritt, ich erinnere an die Mineralien der Pyroxen- und Amphibolgruppe:

Wollastonit $CaSiO_3$ und Tremolit $Si_4O_{12}Mg_3Ca$

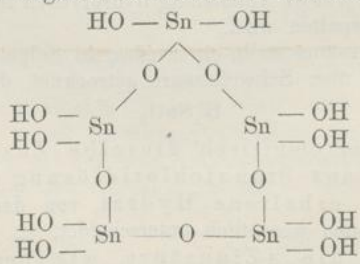
ein Derivat der gewöhnlichen Metakieselsäure:



ein Derivat der polymeren Kieselsäure:

[3])

so höchst wahrscheinlich auch die Zinnsäure. Eine dieser polymeren Zinnsäuren scheint die Zusammensetzung $[SnO_3H_2]_5$ zu besitzen und man könnte daher folgende Strukturformel annehmen:



[1]) R. Engel, Chem. Zeitg. 1897, S. 309 und 859.
[2]) Weber, J. 1869, 244 u. P. A. 122, 358.
[3]) Groth, Tabellarische Übersicht d. Min. 1898, S. 148.

Bei der Behandlung einer solchen Verbindung mit konzentrierter Salzsäure werden zunächst die Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt und man gelangt zu einer Verbindung, welche Zinn, Sauerstoff und Chlor enthält: z. B. $Sn_5O_5Cl_{10}$.

Diese hypothetische Verbindung, das Chlorid der b-Zinnsäure, wird durch Wasser zersetzt, unter Bildung von Chlorverbindungen von verschiedener Löslichkeit. So fand R. Engel das Chlorid $Sn_5O_5Cl_2(OH)_8$ in Wasser löslich, während Weber zeigt, daß aus der wässerigen Lösung desselben durch Salzsäure die Verbindung $Sn_5O_5Cl_4(OH)_6 + 4\,H_2O$ ausfällt.

Die Vorgänge der Löslichkeit der b-Zinnsäure in Chlorwasserstoffsäure und Wasser lassen sich in befriedigender Weise durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\underset{\text{b-Zinnsäure oder Metazinnsäure}}{Sn_5O_5(OH)_{10}} + 10\,HCl = 10\,H_2O + Sn_5O_5Cl_{10} \text{ (unlöslich in HCl)}$$

$$Sn_5O_5Cl_{10} + 8\,H_2O \rightleftarrows 8\,HCl + Sn_5O_5Cl_2(OH)_8 \text{ (löslich in Wasser)}$$

$$Sn_5O_5Cl_2(OH)_8 + 2\,HCl \rightleftarrows 2\,H_2O + \underset{\text{Stannylchlorid}}{Sn_5O_5Cl_4(OH)_6}, \text{ (unlösl. in HCl)}$$

Durch Kochen der wässerigen Lösung tritt vollständige Hydrolyse ein:

$$Sn_5O_5Cl_2(OH)_8 + 2\,HOH \rightleftarrows 2\,HCl + Sn_5O_5(OH)_{10}$$

Behandelt man die b-Zinnsäure sehr lange Zeit mit konzentrierter Salzsäure, so wird schließlich der Ring Sn_5O_5 gesprengt, und alles Zinn geht in Lösung als gewöhnliches a-Stannichlorid:

$$Sn_5O_5(OH)_{10} + 20\,HCl = 15\,H_2O + 5\,SnCl_4$$

Weitere Reaktionen von Stannylchlorid (b-Stannichlorid) sind:

4. **Schwefelsäure** fällt in der Kälte aus Stannylchloridlösungen weißes Stannylsulfat, das beim Waschen mit Wasser vollständig in b-Stannisäure verwandelt wird (Unterschied von a-Stannichlorid).

5. **Kalium- und Natriumsulfat** verhalten sich wie die Schwefelsäure.

6. **Kaliumhydroxyd** erzeugt in Stannylchloridlösungen eine voluminöse Fällung von b-Zinnsäure, welche sich im Überschuß des konzentriert angewandten Fällungsmittels nicht löst, sondern mit demselben b-Stannat bildet, das sich in Wasser und verdünnter Kalilauge leicht löst.

$$Sn_5O_5Cl_2(OH)_8 + 2\,KOH = 2\,KCl + \underset{\text{b-Zinnsäure}}{Sn_5O_5(OH)_{10}}$$

$$Sn_5O_5(OH)_{10} + 2\,KOH = 2\,H_2O + \underset{\text{b-Kaliumstannat}}{Sn_5O_5(OK)_2(OH)_8}$$

Durch längeres Erhitzen des Kalium-b-Stannates mit konzentrierter Kalilauge geht es allmählich in Lösung und wird in a-Kaliumstannat verwandelt. Leichter geschieht die Umwandlung durch Schmelzen der b-Zinnsäure mit Kaliumhydroxyd im Silbertiegel.

Versetzt man die Lösung des b-Kaliumstannates mit verdünnten Mineralsäuren, so entsteht eine voluminöse Fällung, bald von b-Zinnsäure (in überschüssiger Mineralsäure unlöslich), bald von a-Zinnsäure (leicht löslich im Überschuß der Säure). Letzterer Fall tritt ein, wenn zur Erzeugung des Kaliumsalzes sehr konzentrierte Lauge verwendet wurde.

7. **Ammoniak** fällt ebenfalls b-Zinnsäure, auch bei Gegenwart von Weinsäure (Unterschied von a-Stannichlorid).

Wie wir gesehen haben, lassen sich die a-Verbindungen leicht in die b-Verbindungen verwandeln und umgekehrt.

Die verdünnten, wässerigen Lösungen der a-Verbindungen gehen allmählich bei gewöhnlicher Temperatur in die b-Verbindungen über, rascher beim Kochen; so geht Stannichlorid über in Stannylchlorid:

$$5\,SnCl_4 + 13\,H_2O = 18\,HCl + Sn_5O_5Cl_2(OH)_8$$

Die b-Verbindungen gehen durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder Kalilauge in die a-Verbindungen über.

8. **Schwefelwasserstoff** fällt aus nicht zu sauren Lösungen, sowohl der a-, wie der b-Verbindungen, gelbes Zinndisulfid (SnS_2):

$$SnCl_4 + 2\,H_2S \rightleftarrows 4\,HCl + SnS_2$$

$$Sn_5O_5Cl_2(OH)_8 + 10\,H_2S \rightleftarrows 2\,HCl + 13\,H_2O + 5\,SnS_2\ ^{1)}$$

Das Zinndisulfid ist in Salzsäure löslich, daher erzeugt Schwefelwasserstoff in stark chlorwasserstoffhaltigen Lösungen keine Fällung. Verdünnt man aber die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung stark mit Wasser, so scheidet sich das Sulfid aus.

Das gelbe Zinnsulfid ist ein Sulfosäureanhydrid und liefert daher mit Schwefelalkalien Sulfosalze, die in Wasser löslich sind:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = Sn\begin{array}{l}=S\\-SNH_4\\-SNH_4\end{array}$$

[1]) Aus b-Stanniverbindungen fällt Schwefelwasserstoff nur sehr langsam das SnS_2 aus und dann größtenteils in der hydrosolen Form; durch Zusatz von Salzen wird es koaguliert und scheidet sich dann flockig aus, stets mit b-Zinnsäure vermischt. Vgl. Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. XXVIII, S. 140 (1901). Behandelt man eine Stannylchloridlösung mit H_2S und erhitzt in einer Druckflasche im Wasserbade, so scheidet sich das Zinn sehr rasch als grüngelb gefärbtes Sulfid ab.

Säuren fällen aus dieser Lösung wieder gelbes Sulfid:

$$Sn\begin{matrix}=S\\-SNH_4\\-SNH_4\end{matrix} + \begin{matrix}ClH\\ClH\end{matrix} = 2\,NH_4Cl + H_2S + SnS_2$$

In Ammoniak und Ammonkarbonat ist das Sulfid unlöslich (Unterschied von Arsen). Durch konzentrierte Salpetersäure wird es leicht zu b-Zinnsäure oxydiert; durch Rösten an der Luft kann es ohne Verlust an Zinn in Zinndioxyd verwandelt werden.

Das auf trockenem Wege gewonnene Disulfid, das Musivgold, wird durch kochende Salpetersäure nicht angegriffen und löst sich auch nicht in Schwefelalkalien. Durch Königswasser wird es unter Abscheidung von Schwefel in Stannichlorid verwandelt. Am besten aber bringt man es durch Aufschließen mit Soda und Schwefel in Lösung (siehe weiter unten).

9. **Merkurichlorid** erzeugt in Stannisalzlösungen keine Fällung.

Das in der Natur vorkommende Dioxyd und das stark geglühte Oxyd sind in keiner Säure löslich. Zur Lösung verwendet man folgende Methoden:

a) Aufschließen mit Soda und Schwefel,
b) „ „ Ätzkali oder Ätznatron,
c) „ „ Cyankalium,
d) Reduktion mit Wasserstoff bei Glühhitze.

a) Das Aufschließen mit Soda und Schwefel. Man bringt die trockene Substanz in einen kleinen Porzellantiegel, mengt mit der sechsfachen Menge eines Gemisches von gleichen Teilen kalzinierter Soda und Schwefel, bedeckt und erhitzt über kleiner Flamme, bis der überschüssige Schwefel abdestilliert und verbrannt ist. (Die Operation dauert etwa 20 Minuten.) Nach dem Erhitzen läßt man erkalten, behandelt die Schmelze mit warmem Wasser und filtriert wenn nötig:

$$2\,SnO_2 + 2\,Na_2CO_3 + 9\,S = 3\,SO_2 + 2\,Sn\begin{matrix}=S\\-SNa\\-SNa\end{matrix} + 2\,CO_2$$

Waren Eisen, Blei, Kupfer oder überhaupt Metalle, deren Sulfide Sulfobasen sind, zugegen, so bleiben diese beim Behandeln mit Wasser ungelöst und werden durch Filtration vom Zinn getrennt.

b) Das Aufschließen mit Natriumhydroxyd. Man schmilzt in einem Silbertiegel etwas Ätznatron, bis das Wasser vertrieben ist (die Masse ruhig schmilzt), läßt etwas erkalten, fügt die

feingepulverte Substanz hinzu und erhitzt von neuem bis zur klaren Auflösung. Nach dem Erkalten löst man in Wasser.

$$SnO_2 + 2\,NaOH = SnO(ONa)_2 + H_2O$$

Durch Natriumkarbonat oder Kaliumkarbonat wird das SnO_2 nicht vollständig aufgeschlossen.

c) Das Aufschließen mit Cyankalium. Man schmelzt etwas Cyankalium in einem Porzellantiegel, fügt das Pulver hinzu und schmelzt, bis das ausgeschiedene Zinn zu einem Regulus zusammenfließt.

$$SnO_2 + 2\,KCN = 2\,KCNO + Sn$$

Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser, filtriert das Zinn ab, walzt es zu dünnem Blech aus und löst dann in konzentrierter Salzsäure.

d) Reduktion im Wasserstoffstrom. Man bringt die Substanz in ein Porzellanschiffchen, führt dieses in eine beiderseits offene Röhre von schwer schmelzbarem Glase, leitet in der Kälte bis zur völligen Entfernung der Luft einen trockenen Wasserstoffstrom durch und erhitzt auf dunkle Rotglut, bis kein Wasser mehr abgegeben wird.

$$SnO_2 + 4\,H = 2\,H_2O + Sn$$

Das Metall löst man alsdann in Salzsäure

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda, besser mit Cyankalium, auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, erhält man meist nur kleine, weiße, duktile Körner, die sich beim Entfernen der Flamme sofort mit einer weißen Oxydschicht bedecken. Man beobachtet sie, während die Flamme auf die Schmelze spielt. Bringt man die Schmelze in einen Achatmörser, fügt Wasser hinzu und zerdrückt mit dem Pistill, so erhält man leicht kleine Blättchen von Zinn, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Salpetersäure von Silber und Blei, und durch ihre Löslichkeit in konzentrierter HCl von Silber unterscheiden. Diese Reaktion läßt sich weit eleganter und sicherer am Kohlensodastäbchen ausführen. Spuren von Zinn färben die durch Kupfer schwach blaugefärbte Boraxperle in der Reduktionsflamme rubinrot (durchsichtig). Sehr empfindliche Reaktion.

Die Trennung der Sulfosäuren von den Sulfobasen und voneinander siehe Tabelle VI, Seite 220.

Gold = Au. At.-Gew. = 197·31.

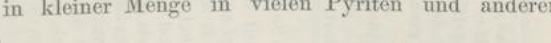
Anacit. u. Silberfall

Sp. Gew. = 19·33. F. P. = 1063° C.

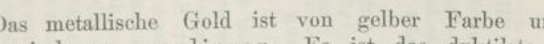
Vorkommen. Das Gold kommt meist gediegen, in quarzigen Gesteinen und im Flußsande vor; ferner als Tellurgold im Schrifterz $[(AuAg)_2 Te_3]$ und im Blättererz $[(PbAu)_2 (TeSSb)_3]$, dann in kleiner Menge in vielen Pyriten und anderen Schwefelerzen.

Das metallische Gold ist von gelber Farbe und schmilzt ohne sich zu oxydieren. Es ist das duktilste Metall und läßt sich zu so dünnen Blättchen auswalzen (Blattgold), daß es das Licht mit blaugrüner Farbe durchläßt.

Lösungsmittel für Gold ist das Königswasser; auch in Chlor- und Bromwasser löst es sich, unter Bildung der Trihaloidverbindung:



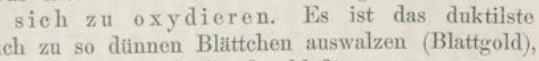
$$2\,Au + 2\,HNO_3 + 6\,HCl = 4\,H_2O + 2\,NO + 2\,AuCl_3$$



$$Au + Br_3 = AuBr_3$$

Von Mineralsäuren wird das Gold nicht angegriffen. Das Gold bildet zwei Oxyde:

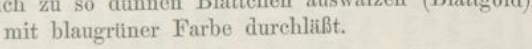
Das Aurooxyd und das Aurioxyd



Au_2O $\qquad$ Au_2O_3

Beide Oxyde sind äußerst unbeständig und gehen bei schwachem Glühen, unter Sauerstoffentwicklung, glatt in Metall über (ein allgemeines Verhalten der Oxyde der edlen Metalle).

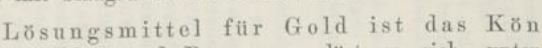
Alle Goldsalze sind unbeständig; auch das beständigste derselben, das Chlorid $AuCl_3$ geht schon bei schwachem Erhitzen (185° C) in das gelblichweiße Chlorür AuCl über:



$$AuCl_3 = AuCl + Cl_2$$

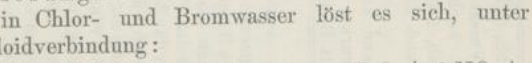
Durch stärkeres Erhitzen spaltet sich das letzte Chloratom ab und hinterläßt gelbes Metall.

Das AuCl ist in Wasser unlöslich, geht aber mit diesem längere Zeit gekocht (auch allmählich in der Kälte), unter Abscheidung von Metall, in Chlorid über:



$$3\,AuCl = AuCl_3 + Au_2$$

Da beim Lösen des Goldes in Königswasser oder Chlor enthaltenden Flüssigkeiten stets Aurichlorid $AuCl_3$ erhalten wird, so haben nur die Reaktionen der Aurisalze für den Analytiker eine Bedeutung. Aurichlorid verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Aurichlorwasserstoffsäure:



$$AuCl_3 + HCl = AuCl_4H$$

die schön kristallisierende Salze liefert.

Tabelle VI.

Trennung der Sulfosäuren von den Sulfobasen und voneinander.

Es seien sämtliche Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe als frisch gefällte Sulfide vorhanden. Man bringt den gewaschenen Niederschlag in eine Porzellanschale, übergießt mit gelbem[1]) Schwefelammonium, erwärmt gelinde während kurzer Zeit unter beständigem Umrühren und filtriert:

Rückstand kann enthalten:	**Lösung** $[AsS_4(NH_4)_3 — SbS_4(NH_4)_3 — SnS_2(NH_4)_2]$
$HgS — PbS — Bi_2S_3 — CuS — CdS$ Die Verarbeitung dieses Rückstandes geschieht nach Tabelle V., S. 176.	Man verdünnt die Lösung stark mit Wasser und fügt Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu (Prüfen mit Lackmuspapier), kocht, läßt die ausgefällten Sulfide sich absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, filtriert und wäscht den Rückstand. Zur Trennung von Arsen-, Antimon- und Zinnsulfid wendet man eine der nachstehenden Methoden an. 1. Man kocht den Rückstand, bestehend aus den drei Sulfiden, welche immer stark mit Schwefel verunreinigt sind, mit starker Salzsäure (1:1) bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung (Prüfen mit Bleipapier) und filtriert.

Rückstand	*** Lösung** enthaltend $SbCl_3 + SnCl_4$
bestehend aus $As_2S_3 + S$, behandelt man mit rauch. Salpetersäure in einem bedeckten Becherglas, kocht bis alles gelöst ist und keine braunen Dämpfe mehr entweichen, verdampft dann auf ein kleines Volumen, fügt Ammoniak im Überschuß hinzu, versetzt mit Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat und rührt kräftig um. Bei Anwesenheit von viel **Arsen** wird sofort eine weiße, kristallinische Fällung von $MgNH_4AsO_4 + 6\,aq$ entstehen. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Arsen bildet sich der Niederschlag erst nach längerem Stehen. Wenn nach 12stündigem Stehen keine Fällung entsteht, so ist kein Arsen zugegen.	Man konzentriert die Lösung auf ein kleines Volum. bringt einige Tropfen derselben auf ein Platinblech und legt ein Stück blankes Zinkblech in die Flüssigkeit, so aber, daß es das Platin berührt. Nach einigen Sekunden entfernt man das Zink und beobachtet, ob ein in Salzsäure unlöslicher schwarzer Fleck entstanden ist. Ein solcher zeigt **Antimon** an. Nun läßt man das Zink wiederum einwirken, bis die Wasserstoffentwicklung fast ganz aufhört, spült sorgfältig, ohne den Kontakt des Platins mit dem Zink zu lösen, mit destill. Wasser ab, entfernt das Zink, indem man etwa anhaftendes Zinn an das Platinblech abstreift, löst in einem Tropfen konz. Salzsäure, bringt die Salzsäurelösung in ein sehr kleines Reagensglas (Glührohr) und fügt einen Tropfen Merkurichloridlösung hinzu. Eine weiße eventuell graue Fällung zeigt **Zinn** an.

2. Man erwärmt das Gemenge der 3 Sulfide, das immer Schwefel enthält, mit einer Lösung von Ammonkarbonat und filtriert:

Rückstand	**Lösung**
$Sb_2S_3 — SnS_2 —$ Schwefel. Man löst in konz. Salzsäure und verfährt wie sub 1 bei *	enthaltend $AsS_4(NH_4)_3 + AsSO_3(NH_4)_3$ Man säuert mit Salzsäure an, wobei gelbes Arsensulfid ausfällt, welches die Anwesenheit des Arsens anzeigt. Um Arsen noch sicherer zu konstatieren, führt man das Sulfid in Arsensäure über mittels rauchender Salpetersäure, wie sub 1 angegeben und erzeugt den Magnesiumammoniumarseniat-Niederschlag. Die Überführung des Arsensulfides in Arsensäure läßt sich, statt mit rauch. HNO_3, noch besser durch Lösen desselben in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd bewerkstelligen: $AsS_4(NH_4)_3 + AsSO_3(NH_4)_3 + 20\,H_2O_2 + 10\,NH_4OH =$ $= 2\,AsO_4(NH_4)_3 + 5\,(NH_4)_2SO_4 + 25\,H_2O.$ Aus dieser Lösung fällt Magnesiumchlorid oder auch Magnesiumsulfat $MgNH_4AsO_4 + 6\,aq$. Zur Sicherheit prüft man noch den Magnesiumniederschlag auf trockenem Wege, durch Erzeugen des Oxydbeschlages auf der Porzellanschale (siehe Seite 195) und durch Prüfen desselben mit Silbernitrat und Ammoniak. Ein gelber Anflug zeigt **Arsen** an.

[1]) Man wendet gelbes Ammoniumsulfid an, weil das eventuell vorhandene SnS in farblosem Ammoniumsulfid nicht löslich ist. Es löst sich nur in gelbem Ammoniumsulfid (siehe Zinn S. 209).

Goldchlorid ist in Äther löslich und kann der wässerigen Lösung durch Schütteln mit Äther entzogen werden.

Die Aurisalze sind meistens gelb und in Wasser leicht löslich. Das Sulfid, von schwarzer Farbe, löst sich nur in Königswasser.

Reaktionen der Auriverbindungen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure $[(AuCl_4)H]$.

1. **Kalium- oder Natriumhydroxyd.** Setzt man zu einer konzentrierten Goldchloridlösung sorgfältig Kaliumhydroxyd hinzu, so entsteht ein voluminöser, rotbrauner Niederschlag von Aurihydroxyd $[Au(OH)_3]$, der genau aussieht wie Eisenhydroxyd. Fügt man mehr Kalilauge hinzu, so löst sich das Goldhydroxyd, unter Bildung von Kaliumaurat:

$$AuCl_3 + 3\,KOH = 3\,KCl + Au(OH)_3$$
$$Au(OH)_3 + KOH = 2\,H_2O + Au \begin{matrix} =O \\ -OK \end{matrix}$$

Säuert man die hellgelbe Lösung des Kaliumaurates mit Salpetersäure sorgfältig an, so fällt rotbraune Goldsäure, die in überschüssiger Salpetersäure löslich ist, aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser und durch Kochen zum größten Teil wieder ausfällt.

In der Regel erzeugt Kalilauge in Goldchloridlösungen keine Fällung, weil die verwendete Goldlösung meist so verdünnt ist, daß die zugesetzte Kalilauge schon hinreicht, um Goldaurat zu erzeugen.

2. **Ammoniak** fällt schmutziggelbes Knallgold:

$$[AuCl_4]H + 6\,NH_3 + 3\,H_2O = 4\,NH_4Cl + \left[Au \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right] OH$$ [1])

das im trockenen Zustande durch Schlag oder Erwärmen explodiert.

Am wichtigsten für die Erkennung des Goldes sind die Reaktionen, welche sich auf die außerordentlich leichte Reduzierbarkeit der Auriverbindungen gründen. Auriverbindungen sind starke Oxydationsmittel.

3. **Ferrosalze** fällen bei gewöhnlicher Temperatur aus neutraler oder saurer Lösung alles Gold als braunes Pulver (Unterschied von Platin):

$$AuCl_3 + 3\,FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + Au$$

4. **Oxalsäure** fällt alles Gold in der Kälte, rascher in der Wärme, als braunes Pulver (Unterschied von Platin):

[1]) Meistens findet man Knallgold durch die Formel $AuNH, NH_2 + 3\,H_2O$ ausgedrückt.

$$2\ AuCl_3 + 3 \begin{vmatrix} COOH \\ \\ COOH \end{vmatrix} = 6\ HCl + 6\ CO_2 + Au_2$$

Anwesenheit von viel freier Salzsäure verhindert die Reduktion.

5. **Arsen-** und **Antimonwasserstoff** fällen alles Gold:

$$2\ AuCl_3 + AsH_3 + 3\ H_2O = As(OH)_3 + 6\ HCl + Au_2$$
$$2\ AuCl_3 + SbH_3 = SbCl_3 + 3\ HCl + Au_2$$

6. **Schweflige Säure** reduziert Goldlösungen:

$$2\ AuCl_3 + 3\ H_2SO_3 + 3\ H_2O = 3\ H_2SO_4 + 6\ HCl + Au_2$$

7. **Zinnchlorür.** Versetzt man eine Lösung von Goldchlorid mit Zinnchlorür, so findet folgende Reaktion statt:

$$2\ AuCl_3 + 3\ SnCl_2 = 3\ SnCl_4 + Au_2$$ [1])

Der hiebei entstehende Niederschlag hat, je nach den Versuchsbedingungen, ein ganz verschiedenes Aussehen. Spielt sich die Reaktion in konzentrierter, stark salzsaurer Lösung ab, so besteht der Niederschlag aus reinem Gold und besitzt die charakteristische braune bis schwarzbraune Farbe des feinzerteilten Goldes. Verläuft dagegen die Reaktion in stark verdünnter, schwach saurer Lösung, so erhält man rosa- bis purpurfarbene Niederschläge (Cassiusscher Goldpurpur), die ein Gemenge von kolloidalem Gold und Zinnhydrat darstellen.[2]) In der stark verdünnten Lösung wird das nach obiger Gleichung gebildete Stannichlorid hydrolytisch in Chlorwasserstoff und kolloidales Zinnhydrat gespalten, welch letzteres mit kolloidalem Gold als Niederschlag ausfällt.

Der Goldpurpur ist in Ammoniak und ganz verdünnter Kalilauge mit roter Farbe löslich. In der Kälte sind diese Lösungen lange vollkommen klar haltbar und können sogar ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden; bei weitgehender Konzentration scheidet sich ein Teil des Purpurs flockig aus, ist aber in Ammoniak wieder löslich.

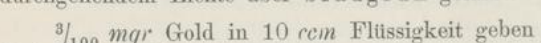
Die Zinnchlorürreaktion ist sehr empfindlich; sind 3 *mgr* Gold in 100 *ccm* Flüssigkeit gelöst, so tritt die Braunfärbung deutlich auf; ist weniger Gold vorhanden, so tritt nur Gelbfärbung auf.

Noch empfindlicher sind die beiden folgenden Goldproben, nach welchen $^3/_{10}$ *mgr* Gold in 100 *ccm* Flüssigkeit gelöst noch deutlich nachgewiesen werden, wenn man 10 *ccm* dieser Lösung (= $^3/_{100}$ *mgr* Au) zur Reaktion verwendet.

---

[1]) Theodor Döring, Chem. Zentralbl. 1900, I. S. 735.
[2]) Zsigmondy, Ann. d. Ch. u. Ph. **301** (1898). S. 361.

8. **Wasserstoffperoxyd** [1]) in alkalischer Lösung fällt das Gold augenblicklich als feinzerteiltes Metall aus:



$$2\ AuCl_3 + 3\ H_2O_2 + 6\ KOH = 6\ KCl + 6\ H_2O + 3\ O_2 + 2\ Au$$

Bei auffallendem Lichte erscheint das gefällte Metall braun, bei durchgehendem Lichte aber blaugrün gefärbt.

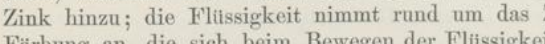
$^3/_{100}$ *mgr* Gold in 10 *ccm* Flüssigkeit geben noch eine rötliche Färbung mit bläulichem Schimmer.

9. **Zink.** Sehr empfindlich ist die folgende Goldprobe von Carnot[2]). Zu einigen Tropfen einer verdünnten Goldlösung setzt man einige Tropfen Arsensäure, 2—3 Tropfen Ferrichloridlösung und 2—3 Tropfen Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 100 *ccm* und fügt ein Stückchen Zink hinzu; die Flüssigkeit nimmt rund um das Zink eine purpurne Färbung an, die sich beim Bewegen der Flüssigkeit in derselben verbreitet und diese rosa oder purpur färbt.

Enthält die Lösung $^3/_{100}$ *mgr* Gold, so tritt nach $^1/_4$ Stunde noch eine schöne rötliche Färbung ein.

Außer durch die genannten Reduktionsmittel wird das Gold aus seinen Lösungen auch noch durch viele andere Körper abgeschieden, so durch Formaldehyd bei Gegenwart von Kalilauge, Hydrazinsulfat u. a. m.

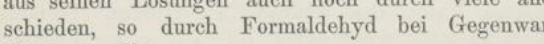
10. **Schwefelwasserstoff** fällt in der Kälte aus Goldchloridlösungen schwarzes Golddisulfid (Au_2S_2): [3])



$$8\ AuCl_3 + 9\ H_2S + 4\ H_2O = 24\ HCl + H_2SO_4 + 4\ Au_2S_2$$

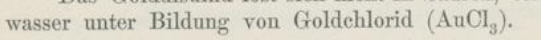
Das Golddisulfid löst sich nicht in Säuren, leicht aber in Königswasser unter Bildung von Goldchlorid ($AuCl_3$).

In gelbem Schwefelammonium ist es schwer löslich, leichter in gelbem Kaliumsulfid unter Bildung von Sulfosalzen:



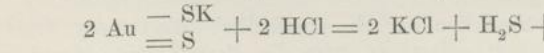
$$Au_2S_2 + K_2S_2 = 2\ Au \begin{matrix} -\ SK \\ =\ S \end{matrix}$$

Aus dieser Lösung fällt Salzsäure goldbraunes Sulfid aus:



$$2\ Au \begin{matrix} -\ SK \\ =\ S \end{matrix} + 2\ HCl = 2\ KCl + H_2S + Au_2S_3\ (?)$$

In der Hitze fällt Schwefelwasserstoff braunes metallisches Gold:



$$8\ AuCl_3 + 3\ H_2S + 12\ H_2O = 24\ HCl + 3\ H_2SO_4 + 8\ Au$$

---

[1]) Vanino und Seemann. B. B. 1899, p. 1968.

[2]) Compt. vend. 97 (1883), S. 105, ferner Pharm. Chem. Zentralbl. 27, S. 321 und B. B. 1899, S. 1968.

[3]) Levol, Annal. Chem. Phys. 80, 140. Jahresber. 1850, S. 833; auch B. B. 20 (1887), S. 2704.

Das feinzerteilte metallische Gold löst sich in heißer Kalium- oder Natriumpolysulfidlösung unter Bildung von Sulfosalz:

$$2\,Au + K_2S_4 = 2\,Au \begin{matrix} -SK \\ =S \end{matrix}$$

Wegen seiner großen Weichheit wird das Gold vor der Verarbeitung zu Münzen und Gebrauchsgegenständen stets mit Silber und Kupfer legiert. Behandelt man eine solche Legierung mit Salpetersäure, so lösen sich Kupfer und Silber, während das Gold meistens als braunes Pulver ungelöst zurückbleibt. Man filtriert dasselbe durch ein kleines Filterchen, trocknet und äschert ein, indem man das Filter zusammenrollt, mit einem Platindraht umwickelt, anzündet und ruhig abbrennen läßt. (Man darf hiebei ja nicht stark erhitzen, weil sonst das Gold schmelzen und sich mit dem Platindraht legieren würde.) Die so erhaltene Asche schmilzt man mit etwas Soda am Kohlensodastäbchen und erhält das Gold als Korn von der charakteristischen gelben Farbe. Das Goldkorn läßt sich im Achatmörser mit dem Pistill zu einem Blättchen zerdrücken, das sich in Königswasser leicht löst unter Bildung von Aurichlorid. (Diese Operation wird auf einem Uhrglas ausgeführt.) Verdampft man die Lösung sorgfältig zur Trockene, löst in wenig Wasser und versetzt mit verdünnter Zinnchlorürlösung, so zeigt die Goldpurpurbildung die Anwesenheit des Goldes an. Noch besser gelingt der Nachweis des Goldes mit Wasserstoffperoxyd oder Zink nach 8. und 9. Seite 224.

Handelt es sich um den Nachweis von sehr kleinen Mengen Goldes, wie sie in vielen Kupfermünzen vorkommen, so ist obige Methode nicht zweckmäßig. In diesem Falle extrahiert man das Gold und Silber durch Zusammenschmelzen mit Blei und entfernt das Blei durch Oxydation. Man verfährt wie folgt: 5 — 10 *gr* des goldhaltigen Kupfers (unter Umständen noch mehr) werden mit ca. 120 *gr* reinen Bleies auf einer flachen Schale von feuerfestem Stein (Ansiedescherben) in einer Muffel bei Luftzutritt geschmolzen. Hiebei oxydiert sich das Kupfer und ein Teil des Bleies zu Oxyd, das sich mit der Kieselsäure der Schale verbindet, unter Bildung einer leicht schmelzbaren Schlacke, welche schließlich das nicht oxydierte Blei, worin das Gold und Silber gelöst sind, bedeckt. Man nennt diese Operation das „Ansieden" der Probe. Ist dieser Punkt erreicht, so gießt man die geschmolzene Masse in die, in einem Eisenblech befindliche, halbkugelförmige Vertiefung, die man vorher mit Kreide bestrichen hat. Sobald die Masse erkaltet ist, entschlackt man den Bleiregulus durch Hämmern auf einem Amboß und wägt ihn. Nun bringt man denselben auf eine „Kupelle" (ein flaches Tiegelchen von Knochenasche) von demselben Gewichte wie der Regulus oder noch etwas schwerer und erhitzt wiederum bei Luftzutritt in

der Muffel. Das Blei schmilzt, oxydiert sich, und das gebildete Bleioxyd schmilzt und sickert in die poröse Kupelle ein, während ein Korn von Silber und Gold auf der Kupelle zurückbleibt, das nach dem Aushämmern zu Blech mit Salpetersäure behandelt wird, wobei das Silber sich löst und das Gold, meistens als braunes Pulver, zurückbleibt. Man filtriert, trocknet und schmilzt, wie oben angegeben, am Kohlensodastäbchen. Enthält die durch Kupellation erhaltene Goldsilberlegierung auf einen Teil Gold drei Teile Silber, so bleibt bei der Scheidung mit Salpetersäure das Gold als papierdünne, zusammenhängende braune Masse zurück, die nach dem Glühen hart wird und die charakteristische gelbe Farbe annimmt. War das Verhältnis des Silbers zum Gold größer als 3 : 1, so ist die Trennung mittels Salpetersäure vollständig und das Gold bleibt als Pulver zurück. War aber in der Legierung weniger als 3 Silber: 1 Gold, so ist die Trennung mit Salpetersäure unvollkommen, das behandelte Blättchen sieht alsdann meist gelb aus und enthält noch Silber. In diesem Falle setzt man noch Silber zu und kupelliert mit 1 *gr* Blei, worauf die Scheidung vollständig wird.

Um kleine Mengen Goldes in Erzen nachzuweisen, verfährt man ähnlich.

Ist man nicht im Besitze eines Muffelofens, so muß der mühsamere Nachweis auf nassem Wege gewählt werden. Um z. B. Gold in Pyriten nachzuweisen, röstet man eine größere Menge des Erzes an der Luft, bis aller Schwefel abgebrannt ist, übergießt mit Bromwasser und läßt im Dunkeln 12 Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit filtriert man die Lösung, welche nunmehr alles Gold als Auribromid enthält, kocht, um das überschüssige Brom zu verjagen, versetzt mit Eisenvitriol und etwas Schwefelsäure, kocht nochmals und filtriert durch ein kleines Filter, das nach dem Waschen und Trocknen verascht und am Kohlensodastäbchen geschmolzen wird. Man kann nach den soeben geschilderten Methoden Bruchteile eines Milligrammes Gold mit Sicherheit nachweisen.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Goldverbindungen geben mit Soda am Kohlensodastäbchen geschmolzen ein duktiles, gelbes Metallkorn, das sich nur in Königswasser löst. Die Lösung wird verdampft, mit Wasser aufgenommen, und gibt alsdann mit Zinnchlorür Goldpurpur.

Granat. nP Platinfall Pt.

Platin = Pt. At.-Gew. = 194·8.

Spez. Gew. = 21·48. F. P. = 1780° C.

Vorkommen. Das Platin findet sich in der Natur gediegen, meist mit anderen Platinmetallen vergesellschaftet.

Das metallische Platin ist grauweiß. In fein zerteiltem Zustande ist das Platin grauschwarz.

Von Mineralsäuren wird das Platin nicht angegriffen; es löst sich nur in Königswasser unter Bildung von Platinichlorwasserstoffsäure $[PtCl_6]H_2$, nicht Platinchlorid $PtCl_4$. Ist aber das Platin mit Silber legiert, so löst es sich in Salpetersäure, vorausgesetzt, daß genügend Silber vorhanden ist, mit dem Silber zu einer gelben Flüssigkeit.

Wie das Zinn bildet das Platin zwei Oxyde:

Platinmonoxyd	und	Platindioxyd
PtO		PtO_2

Beide Oxyde erhält man durch sorgfältiges Erhitzen der entsprechenden Hydrate. Sie sind äußerst unbeständig, indem sie bei schwachem Glühen glatt in Metall und Sauerstoff zerfallen; alle übrigen Platinverbindungen verhalten sich ebenso.

Die wichtigsten derselben sind die Chloride. Durch Lösen von Platin in Königswasser erhält man stets die Platinichlorwasserstoffsäure $[PtCl_6]H_2$, aus welcher das Platindi- und -tetrachlorid erhalten werden können, die mit Salzsäure die komplexen Säuren:

$PtCl_4 + 2\,HCl = [PtCl_6]H_2$ Platinichlorwasserstoffsäure (orangerote Kristalle)

und $PtCl_2 + 2\,HCl = [PtCl_4]H_2$ Platinochlorwasserstoffsäure (nur in Lösung bekannt)

liefern.

Die wässerige Lösung der Platinichlorwasserstoffsäure ist gelborange, während eine Lösung der Platinochlorwasserstoffsäure, von demselben Gehalt an Platin wie die der Platiniverbindung, dunkelbraun ist.

Die Kalium- und Ammoniumsalze der Platinochlorwasserstoffsäure sind löslich in Wasser; die entsprechenden Salze der Platinichlorwasserstoffsäure sind in Wasser sehr schwer-, in 75%igem Alkohol so gut wie unlöslich.

Reaktionen der Platiniverbindungen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Platinichlorwasserstoffsäure:

1. **Ammonium- und Kaliumchlorid** erzeugen in konzentrierten Lösungen von Platinichlorwasserstoffsäure eine gelbe, kristallinische Fällung:

$$[PtCl_6]H_2 + 2\,KCl = 2\,HCl + [PtCl_6]K_2 \quad \text{(vgl. S. 42)}$$
$$[PtCl_6]H_2 + 2\,(NH_4)Cl = 2\,HCl + [PtCl_6](NH_4)_2 \quad \text{(vgl. S. 50)}$$

Beide Salze sind in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol (75 %) und in konzentrierten Lösungen von Kalium- und Ammoniumchlorid so gut wie unlöslich. Letztere Eigenschaft verwertet man zur Trennung des Platins vom Golde und den übrigen Metallen.

2. **Alkalijodide** färben die Platinichlorwasserstoffsäure dunkelbraun:

$$[PtCl_6]H_2 + 8\,KJ = 6\,KCl + \underset{\text{braune Lösung}}{[PtJ_6]K_2} + 2\,HJ$$

3. **Schwefelwasserstoff** fällt in der Kälte nur sehr langsam, rasch in der Hitze, dunkelbraunes Platindisulfid PtS_2.

$$[PtCl_6]H_2 + 2\,H_2S = 6\,HCl + PtS_2$$

Das Platinsulfid ist in Mineralsäuren unlöslich, dagegen leicht löslich in Königswasser. In farblosen Schwefelalkalien ist es schwer löslich, leichter in Alkalipolysulfiden unter Bildung von Sulfosalz, das durch Säuren, unter Abscheidung von Platinsulfid, zersetzt wird.

4. **Ferrosalze** reduzieren die Platinichlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Säuren nicht (Unterschied von Gold), dagegen fällt in der Hitze, aus mit Soda neutralisierten Lösungen, alles Platin nebst Eisenhydroxyd:

$$[PtCl_6]H_2 + 3\,Na_2CO_3 + 4\,Fe(OH)_2 + H_2O =$$
$$= 3\,CO_2 + 6\,NaCl + 4\,Fe(OH)_3 + Pt$$

5. **Oxalsäure** fällt Platin nicht (Unterschied von Gold).

6. **Ameisensäure** fällt aus neutraler Lösung, bei Siedehitze, alles Platin als schwarzes Pulver:

$$[PtCl_6]H_2 + 2\,\underset{\text{Ameisensäure}}{\begin{matrix} H \\ | \\ C{=}O \\ \diagdown\!\!\diagup \\ OH \end{matrix}} = 6\,HCl + 2\,CO_2 + Pt$$

Die saure Platinlösung wird mit Soda neutralisiert.

7. **Zinnchlorür** reduziert Platinichlorwasserstoffsäure nur zu Platinochlorwasserstoffsäure, nicht zu Metall:

$$[PtCl_6]H_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + [PtCl_4]H_2$$

8. **Glyzerin- und Natronlauge** reduzieren Platinichlorwasserstoffsäure in der Hitze, unter Abscheidung von schwarzem, pulverigem Metall:

$$\underset{\text{Glyzerin}}{\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}} + 3\,[PtCl_6]Na_2 + 16\,NaOH =$$

$$= 18\,NaCl + \underset{\text{Na-Oxalat}}{\begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix}} + CO_3Na_2 + 12\,H_2O + 3\,Pt$$

9. **Zink** reduziert die Platinichlorwasserstoffsäure zu Metall:

$$[PtCl_6]H_2 + 3\,Zn = 3\,ZnCl_2 + H_2 + Pt$$

Bereitung von Platinchlorwasserstoffsäure als Reagens.

Da die Platinchlorwasserstoffsäure nicht nur zur qualitativen Nachweisung des Kaliums und Ammoniums, sondern auch zur quantitativen Abscheidung derselben verwendet wird, so wollen wir die Herstellung dieser Lösung hier beschreiben.

Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem wir von metallischem Platin oder von Platinrückständen (Niederschläge von $[PtCl_6]K_2$ etc.) ausgehen.

1. Darstellung von Platinichlorwasserstoffsäure, ausgehend von metallischem Platin. Das meiste Platin des Handels ist iridiumhaltig und obgleich das reine Iridium in Königswasser so gut wie unlöslich ist, so löst es sich darin, wenn mit Platin legiert, recht erheblich. Ferner bildet sich beim Lösen von Platin in Königswasser nicht nur Platinichlorwasserstoffsäure, sondern auch Platinochlorwasserstoffsäure (die schädlichste Verunreinigung des Reagens) und Nitrosoplatinchlorid $[PtCl_6](NO)_2$. Alle diese Umstände müssen bei der Darstellung von reinem Material berücksichtigt werden.

Zunächst reinigt man die zu verwendenden Platinschnitzel durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure und Waschen mit Wasser, bringt sie hierauf in einen geräumigen Kolben, übergießt mit konzentrierter Salzsäure und fügt nach und nach Salpetersäure zu, indem man fortwährend gelinde auf dem Wasserbade erhitzt. Alles Platin und etwas Iridium geht in Lösung, während meistens kleine Mengen des letzteren Metalles als schwarzes Pulver ungelöst zurückbleiben.

Man gießt die Lösung, ohne zu filtrieren, in eine Porzellanschale, verdampft bis zur Sirupkonsistenz, löst in Wasser, versetzt mit ameisensaurem Natrium und Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion und erwärmt zum Sieden, wobei das Platin und das Iridium sich in wenigen Minuten als schwarzes Pulver abscheiden. Die Operation muß in einer geräumigen Schale ausgeführt werden, wegen der starken Kohlensäureentwicklung. Nun gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht mehreremal mit Salzsäure, um alles Natriumsalz, und schließlich mit Wasser, um die Säure völlig zu entfernen. Das Pulver, welches Platin und Iridium nebenein-

ander enthält (nicht legiert), wird getrocknet und in einem Porzellantiegel scharf vor dem Gebläse geglüht (wodurch das Iridium in Königswasser unlöslich wird) und gewogen. Das geglühte, graue Metall löst man bei möglichst niedriger Temperatur in Salzsäure unter allmählichem Zusatze von Salpetersäure. Hiebei bilden sich bedeutende Mengen Nitrosoplatinchlorid $[PtCl_6](NO)_2$. Durch Verdampfen der Lösung mit Wasser zerfällt diese Verbindung in Platinichlorwasserstoffsäure unter Stickoxydentwicklung:

$$[PtCl_6](NO)_2 + H_2O = NO_2 + NO + [PtCl_6]H_2$$

Da aber das $NO_2(N_2O_4)$ zum Teil in der Lösung bleibt, so bildet sich von neuem, durch die Einwirkung des Wassers, Salpeter- und salpetrige Säure:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

welche mit der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure Nitrosylchlorid liefern, das wiederum Nitrosoplatinchlorid erzeugt.

Man muß daher so lange abwechselnd mit Salzsäure und Wasser verdampfen, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen. Die so erhaltene Lösung enthält immer Platinochlorwasserstoffsäure (sie ist intensiv braun gefärbt). Um letztere Verbindung in Platinichlorwasserstoffsäure zu verwandeln, sättigt man die Lösung bei mäßiger Wärme mit Chlorgas, wodurch die Farbe viel heller wird und verdunstet bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz. Nach dem Erkalten erstarrt der Sirup zu einer kristallinisch strahligen, gelbbraunen Masse, welche man in wenig kaltem Wasser löst und vom ungelösten Iridium abfiltriert.

Ist die Menge des letzteren groß, so glüht man es im Porzellantiegel und wägt. Zieht man das Gewicht des Iridiums von der angewandten Mischung ab, so erhält man das Gewicht des gelösten Platins.

Die filtrierte Lösung wird nun mit so viel Wasser verdünnt, daß 100 *ccm* der verdünnten Lösung 10 *gr* Platin enthalten.

2. Darstellung von Platinichlorwasserstoffsäure aus Platinrückständen. Diese bestehen aus Kaliumplatinichlorid und der alkoholischen Waschflüssigkeit.

Durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Platinichlorwasserstoffsäure entsteht Platinochlorwasserstoffsäure und Äthylen (C_2H_4), welche Äthylenplatinochlorid $[PtCl_2](C_2H_4)$ liefern, das mit Kalium- und Ammonsalzen keine Fällung gibt.

$$[PtCl_6]H_2 + 2\,\underset{\text{Alkohol}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2\,OH \end{matrix}} = \underset{\text{Aldehyd}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C = O \\ \quad - H \end{matrix}} + 4\,HCl + \underset{\text{Äthylenplatinchlorid}}{[PtCl_2](C_2H_4)} + H_2O$$

Außer dieser löslichen organischen Platinverbindung bildet sich beim Verdampfen der alkoholischen Lösung ein unlösliches, im trockenen Zustande verpuffendes Pulver (verpuffender Platinabsatz), das in Säuren unlöslich ist und nur durch starkes Glühen völlig zersetzt wird.

Um aus diesen Rückständen das Platin abzuscheiden, verdunstet man zunächst die alkoholische Lösung derselben zur Trockene, nimmt mit Wasser auf, gießt die Lösung in Natronlauge vom spez. Gew. 1·2, der man 8% Glyzerin[1]) zugesetzt hat und erhitzt zum Sieden, wobei sich das Platin als schweres schwarzes Pulver abscheidet:

$$2\ \underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_8O_3} + 6\ [PtCl_6]H_2 + 6\ H_2O =$$
$$= 36\ HCl + 2\ CO_2 + 2\ \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2O_4H_2} + 6\ Pt$$

das zunächst mit Wasser, dann mit Salzsäure und schließlich wieder mit Wasser gewaschen wird. Man trocknet, glüht (um die organischen Platinverbindungen zu zerstören), wägt und verwandelt dann, wie unter 1. angegeben, in Platinichlorwasserstoffsäure.

Reaktionen des Platins auf trockenem Wege.

Alle Platinverbindungen geben, mit Soda auf der Kohle erhitzt, graues schwammiges Metall, das durch Reiben mit dem Pistill im Achatmörser Metallglanz annimmt. Durch die grauweiße Farbe unterscheidet es sich von Gold, durch seine Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit in Säuren von Blei, Zinn und Silber.

Trennung des Goldes vom Platin.

Man fällt das Platin mit Salmiaklösung und fällt aus dem Filtrat des Platinsalmiaks das Gold mit Ferrosulfat.

I. Gruppe oder Chlorwasserstoffsäuregruppe.

Hieher gehören: Silber-, Merkuro-, Blei-, Thallium- und unter Umständen auch Wolframverbindungen.

Silber = Ag. At.-Gew. = 107·93.

Sp. Gew. = 10·5. F. P. = 955° C.

Vorkommen. Das Silber kommt gediegen, hauptsächlich aber mit Schwefel, Arsen und Antimon verbunden vor.

[1]) Zeitschr. für anal. Chemie, XVIII, S. 509.

Von den Verbindungen mögen folgende angeführt sein:

Hornsilber	Silberglanz	Dunkles Rotgiltigerz
$AgCl$	Ag_2S	$Sb(SAg)_3$

Helles Rotgiltigerz
$As(SAg)_3$

Ferner findet sich Silber in den Fahlerzen und im Bleiglanz.

Das metallische Silber ist von rein weißer Farbe. Es absorbiert im geschmolzenen Zustande Sauerstoff, den es beim Erstarren explosionsartig abgibt. (Spratzen des Silbers.)

Lösungsmittel für Silber ist die Salpetersäure. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in kochender, konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd:

$$Ag_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + SO_2 + Ag_2SO_4$$

Man benützt die Löslichkeit des Silbers in konzentrierter Schwefelsäure zur Trennung desselben von Gold und Platin, wenn sie legiert vorkommen.

Das Silber bildet drei Oxyde:

Silbersuboxyd	Silberoxyd	Siberperoxyd
Ag_4O	Ag_2O	Ag_2O_2

Von diesen ist das Ag_2O allein ein Basenanhydrid; wir kennen nur eine Salzreihe.

Das Silberoxyd ist ein braunschwarzes Pulver, das beim Erhitzen auf 300° C vollständig in Metall und Sauerstoff zerfällt.

Die Silbersalze sind meistens farblos. Gefärbt sind: das Bromid (gelb), das Jodid (gelb), das Sulfid (schwarz), das Phosphat (gelb), das Arsenit (gelb), das Arseniat (braun), das Chromat (rotbraun). Die meisten Silbersalze sind unlöslich in Wasser und färben sich am Lichte dunkel. Löslich sind: Nitrat, Nitrit, Sulfat, Acetat; die drei letzten sind schwer löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kalium- und Natriumhydroxyd** fällen braunes Silberoxyd:

$$2\,AgNO_3 + 2\,KOH = 2\,KNO_3 + H_2O + Ag_2O$$

unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Läßt man die Lösung in Ammoniak stehen, so scheidet sich schwarzes Knallsilber aus: $[AgNH_3]_2O$.

2. **Ammoniak.** Versetzt man eine neutrale Silberlösung sorgfältig mit Ammoniak, so erzeugen die ersten Tropfen eine weißliche Fällung, welche aber sehr rasch in braunes Oxyd Ag_2O übergeht. Der größte Teil des Silbers befindet sich als Silberammoniumnitrat $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ [1]) in Lösung und durch überschüssiges Ammoniak wird auch das Silberoxyd gelöst:

$$Ag_2O + 2\,NH_3 + H_2O = 2\,[AgNH_3]OH$$

3. **Natriumkarbonat** fällt weißes Silberkarbonat, welches durch anhaltendes Kochen gelblich wird, indem es in geringer Menge in Silberoxyd und Kohlendioxyd zerfällt:

$$2\,AgNO_3 + Na_2CO_3 = 2\,NaNO_3 + Ag_2CO_3$$
$$Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2$$

4. **Ammonkarbonat** erzeugt denselben Niederschlag, der aber im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist.

5. **Natriumphosphat** erzeugt nur aus neutralen Lösungen eine gelbe Fällung von Silberphosphat:

$$3\,AgNO_3 + 2\,Na_2HPO_4 = 3\,NaNO_3 + NaH_2PO_4 + Ag_3PO_4$$

Das Silberphosphat ist in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich.

Beim Lösen in Ammoniak bildet sich jedenfalls ein komplexes Silberammoniumphosphat; vielleicht:

$$Ag_3PO_4 + 3\,NH_3 = [AgNH_3]_3PO_4?$$

Durch Neutralisation der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure oder der salpetersauren Lösung mit Ammoniak fällt das Silberphosphat wieder aus.

6. **Salzsäure und lösliche Chloride** fällen aus neutralen und sauren Lösungen weißes, käsiges Silberchlorid:

$$AgNO_3 + HCl = HNO_3 + AgCl$$

Chlorsilber ist in reinem Wasser, besonders in der Hitze merklich löslich, ganz unlöslich dagegen, wenn man dem Wasser ein wenig Silbernitrat oder Chlorwasserstoffsäure zusetzt (Massenwirkung siehe S. 17 bei Baryumsulfat).

In viel Chlorwasserstoffsäure oder Chloralkalien löst sich das Chlorsilber beträchtlich; in salpetersäurehaltigem Wasser ist es fast unlöslich.

Sehr leicht löst es sich in Ammoniak:

$$AgCl + 2\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

fällt aber auf Zusatz von Salpetersäure wieder aus:

---

[1]) Vergl. A. Reychler, Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 252.

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + HNO_3 = 2\,NH_4NO_3 + AgCl$$

Auch durch Cyankalium wird Silberchlorid sehr leicht gelöst:

$$AgCl + 2\,KCN = [Ag(CN)_2]K + KCl$$

und beim Ansäuern dieser Lösung scheidet sich, unter Blausäureentwicklung, das Cyansilber aus:

$$[Ag(CN)_2]K + HNO_3 = KNO_3 + HCN + AgCN$$

Bei Abwesenheit von Säuren löst sich das Chlorsilber leicht in Natriumthiosulfat:

$$2\,AgCl + 3\,Na_2S_2O_3 = [Ag_2(S_2O_3)_3]Na_4 + 2\,NaCl$$

Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich kein schwarzes Silbersulfid aus.

Silberchlorid wird durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure langsam, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von in Schwefelsäure unlöslichem, kristallinischem Silbersulfat, zersetzt.

Beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge zersetzt es sich nur teilweise, in der Kälte gar nicht. Alkalikarbonatlösungen zersetzen es nicht; nur durch Schmelzen mit Natriumkarbonat wird das Chlorsilber vollständig zersetzt:

$$2\,AgCl + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + CO_2 + O + Ag_2$$

Durch Schmelzen des Chlorsilbers entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer hornartigen Masse erstarrt.

7. **Jodkalium** fällt gelbes, käsiges Jodsilber, fast unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung.

8. **Ferrosulfat** fällt bei Siedehitze aus neutralen Silberlösungen graues Silber:

$$3\,AgNO_3 + 3\,FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Fe(NO_3)_3 + 3\,Ag$$

Häufig scheidet sich noch basisches Ferrisalz aus, besonders bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen.

9. **Zink** fällt aus neutralen Silberlösungen metallisches Silber. Übergießt man das unlösliche Chlorsilber mit verdünnter Schwefelsäure und legt ein Stückchen Zink in die Säure, so daß es das Chlorsilber berührt, so wird das letztere durch den naszierenden Wasserstoff bald zu Metall reduziert:

$$2\,AgCl + H_2 = 2\,HCl + Ag_2$$

10. **Schwefelwasserstoff** fällt aus neutralen, ammoniakalischen und sauren Lösungen schwarzes Silbersulfid (Ag_2S):

$$2\,AgNO_3 + H_2S = 2\,HNO_3 + Ag_2S$$

unlöslich in Ammoniak, Schwefelalkalien und Cyankaliumlösung. In ganz konzentrierter Cyankaliumlösung

ist das Silbersulfid merklich löslich,[1]) leicht in verdünnter, heißer Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Silbernitrat.

11. **Kaliumchromat** fällt braunrotes Silberchromat (Ag_2CrO_4), löslich in Ammoniak und Salpetersäure:

$$2\,AgNO_3 + K_2CrO_4 = 2\,KNO_3 + Ag_2CrO_4$$

12. **Kaliumdichromat** fällt rotbraunes Silberdichromat ($Ag_2Cr_2O_7$):

$$2\,AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 = 2\,KNO_3 + Ag_2Cr_2O_7$$ [2])

löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle geglüht, liefern alle Silberverbindungen leicht ein weißes duktiles Metallkorn ohne Beschlag (Unterschied von Blei und Zinn), leicht löslich in Salpetersäure (Unterschied von Zinn). Die sehr verdünnte Lösung wird durch Schwefelsäure nicht gefällt, wohl aber durch Chlorwasserstoffsäure (Unterschied von Blei).

Blei- und Merkuroverbindungen.

Die Reaktionen der Blei- und Merkuroverbindungen haben wir bereits (Seite 151, 153) besprochen.

Trennung der Silber-, Blei- und Merkuroverbindungen.

Diese drei Metalle werden durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. (Blei findet sich zum Teil im Filtrat und wird daher in der Schwefelwasserstoffgruppe Tabelle V, Seite 176 gesucht.) Man filtriert, wäscht mit wenig kaltem Wasser, kocht mit viel Wasser und filtriert heiß.

Rückstand:[3])

$AgCl + Hg_2Cl_2$

Man behandelt mit Ammoniak und filtriert:

Lösung:

$PbCl_2$

Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich, wenn viel Blei

---

[1]) Versetzt man eine Silberlösung mit sehr viel konzentrierter Cyankaliumlösung und fügt verdünntes Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so entsteht im Anfange keine Fällung, allmählich aber bildet sich Schwefelsilber. Durch mehr Schwefelwasserstoff wird alles Silber als Sulfid gefällt.

[2]) W. Autenrieth, B. B. 35 (1902), S. 2058.

[3]) Nach A. Thiel (Allgem. Ch. Ztg., 1904) läßt sich aus diesem Niederschlag das Chlorsilber, wenn nur geringe Mengen desselben neben viel Hg_2Cl_2 vorkommen, mittels Ammoniak nicht ausziehen. Thiel behandelt daher den

Rückstand:	Lösung:	
$Hg\left\langle\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix}\right. + Hg$	$(AgNH_3)_2Cl$	zugegen war, Kristalle von Bleichlorid aus. Man versetzt die Lösung mit Schwefelsäure, wodurch schwerlösliches, weißes Bleisulfat ausfällt, oder man versetzt mit Kaliumdichromat: gelber Niederschlag zeigt **Pb** an.
schwarz zeigt Hg_2 an.	Man säuert mit HNO_3 an; weiße Fällung zeigt **Ag** an.	

Reaktionen der Metalloide (Anionen).

Zur Nachweisung eines Metalloids führt man es fast immer in eine Säure über. Diese, sowie deren Salze, dissoziieren in wässeriger Lösung stets in elektropositive Kationen und in elektronegative Anionen. Bisher haben wir uns mit dem Studium der Kationen beschäftigt. In dem nun folgenden Abschnitt wollen wir uns mit dem Verhalten der Anionen vertraut machen.

Charakteristisch für alle Säuren in wässeriger Lösung ist die Anwesenheit von Wasserstoffionen; diese allein bedingen die saure Reaktion. Als typisches Reagens für Wasserstoffionen haben wir bereits in der Einleitung, Seite 18, das Methylorange[1]) genannt. Außerdem gibt es eine Menge anderer Farbstoffe, die durch Wasserstoffionen charakteristische Farbenumschläge geben und daher als Säureindikatoren verwendet werden. So färben sich Lackmus und Lackmoid durch Säuren rot, Kongorot blau etc.

Einteilung der Säuren.

Für die Einteilung der Säuren wähle ich die, welche R. Bunsen (1878) für den Gebrauch seiner Schüler als Manuskript veröffentlichte und welche V. Meyer und ich mit Genehmigung Bunsens in die „Tabellen zur qualitativen Analyse" aufgenommen haben. Diese Einteilung gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der **Silber-** und **Baryumsalze.**

Niederschlag zuerst mit Bromwasser, wobei das Merkurosalz zu Merkurisalz oxydiert wird

$$Hg_2Cl_2 + Br_2 = HgCl_2 + HgBr_2$$

und in Lösung geht, während das Silberchlorid ungelöst zurückbleibt. Man filtriert und prüft den Rückstand wie oben auf seine Löslichkeit in Ammoniak.

[1]) Methylorange oder Helianthin ist die Dimethylamidoazobenzolsulfosäure von der Formel:

$$\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle N - C_6H_4 - N = N - C_6H_4SO_3\Big]H$$

Gruppe I

umfaßt die Säuren, deren Silbersalze weder in Wasser noch in Salpetersäure, deren Baryumsalze aber in Wasser löslich sind.

Hieher gehören: Die Halogenwasserstoffsäuren, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure und die unterchlorige Säure.

Gruppe II

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

Hieher gehören: Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoffsäure, salpetrige Säure, Essigsäure, Cyansäure, unterphosphorige Säure.

Gruppe III

umfaßt Säuren, deren Silbersalze weiß und in Salpetersäure löslich, deren Baryumsalze in Wasser schwer oder unlöslich, in Salpetersäure aber löslich sind.

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

Gruppe IV

enthält Säuren, deren Silbersalze gefärbt und in Salpetersäure löslich, deren Baryumsalze wasserunlöslich und salpetersäurelöslich sind.

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

Gruppe V

umfaßt die Säuren, deren Silber- und Baryumsalze wasserlöslich sind.

Hieher gehören: Salpetersäure, Chlorsäure, Perchlorsäure und die Mangansäuren.

Gruppe VI

umfaßt Säuren, deren Silbersalze in Wasser löslich, deren Barymsalze in Salpetersäure unlöslich sind.

Hieher gehören: Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure und Kieselflourwasserstoffsäure.

Gruppe VII

enthält feuerbeständige Säuren, die mit Alkalien lösliche Salze bilden.

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

Gruppe I.

Silbernitrat erzeugt eine in Salpetersäure unlösliche Fällung.

Baryumchlorid erzeugt keine Fällung.

Praktisch. ohne Gefäß

Chlorwasserstoffsäure HCl.

Vorkommen. Der Chlorwasserstoff im freien Zustande findet sich in geringen Mengen in den Exhalationen der tätigen Vulkane, außerordentlich verbreitet dagegen sind seine Salze, speziell die Alkalichloride, siehe diese.

Bildung. Die Chlorwasserstoffsäure wird dargestellt durch Behandeln irgend eines Chlorides mit konzentrierter Schwefelsäure. Gewöhnlich verwendet man dazu Kochsalz als das billigste Chlorid.

Läßt man die Schwefelsäure auf Kochsalz einwirken, so findet schon in der Kälte eine reichliche Chlorwasserstoffentwicklung und Bildung von Mononatriumsulfat statt:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

In der Hitze wirkt das Mononatriumsulfat noch weiter auf Kochsalz ein:

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$$

Außer durch Zersetzung von Chloriden durch die schwerflüchtige Schwefelsäure bildet sich der Chlorwasserstoff beim Behandeln vieler Säurechloride mit Wasser:

$$PCl_3 + 3\,H_2O = PO_3H_3 + 3\,HCl$$

Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft nebelbildendes Gas. Es ist sehr leicht löslich in Wasser: 1 Volum Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur (18° C) 451 Volum Chlorwasserstoff. Das spez. Gew. der gesättigten Lösung des Chlorwasserstoffs in Wasser ist 1·2064 und 100 *gr* der Lösung enthalten 42·3 *gr* Chlorwasserstoff. Die gewöhnliche, reine Handelssäure hat das spez. Gew. 1·18—1·19 und

ist 36—38%ig. Die wässerige Lösung des Chlorwasserstoffs ist eine der stärksten Säuren. In verdünnter Lösung ist die Chlorwasserstoffsäure praktisch vollständig elektrolytisch dissoziiert, [1])

$$HCl \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl}$$

weshalb sie ein sehr guter Leiter der Elektrizität ist.

Außerordentlich charakteristisch verhält sich der Chlorwasserstoff bei der Oxydation: Der Wasserstoff verbrennt glatt zu Wasser, unter Freisetzung des Chlor:

$$2\ ClH + O = H_2O + Cl_2$$

Durch Luftsauerstoff oder allgemein, durch elementaren Sauerstoff findet diese Oxydation nicht statt, [2]) sondern nur durch nascierenden Sauerstoff unter bestimmten Bedingungen.

So entwickeln folgende Körperklassen beim Erhitzen (oft schon in der Kälte) mit konzentrierter Salzsäure Chlor:

Die Peroxyde der schweren Metalle, [3]) alle Nitrate, Nitrite, Chlorate, Hypochlorite, Chromate, Seleniate, Tellurate.

1. Oxydation des Chlorwasserstoffs durch Peroxyde.

a) durch Braunstein:

$$2\ ClH + MnO_2 = H_2O + MnO + Cl_2$$

Hiebei wird nur 1 Atom Sauerstoff des Braunsteins zur Oxydation verwendet. Das Mangandioxyd wird zu Manganmonoxyd reduziert und das Manganmonoxyd als Basenanhydrid, liefert mit noch mehr Chlorwasserstoffsäure Manganochlorid:

$$MnO + 2\ HCl = H_2O + MnCl_2$$

so daß die Gesamtreaktion durch das Schema:

$$MnO_2 + 4\ HCl = MnCl_2 + 2\ H_2O + Cl_2$$

dargestellt wird.

Zur Neutralisation des entstandenen Manganmonoxydes kann man andere Säuren, am besten Schwefelsäure, anwenden, wodurch die Ausbeute an Chlor auf das Doppelte erhöht wird:

$$MnO_2 + 2\ HCl + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\ H_2O + Cl_2$$

Im ersten Fall wird nur die Hälfte des Chlors der verwendeten Chlorwasserstoffsäure frei, im zweiten dagegen die Gesamtmenge.

---

[1]) Vergl. Seite 12.

[2]) Nur bei Anwesenheit von Katalysatoren wirkt Luftsauerstoff oxydierend auf HCl. (Deacons Verfahren.)

[3]) Die Peroxyde der leichten Metalle geben mit Salzsäure kein Chlor, sondern Wasserstoffperoxyd, z. B. $BaO_2 + 2\ HCl = BaCl_2 + H_2O_2$

b) durch Bleiperoxyd:

$$2\ ClH + PbO_2 = H_2O + PbO + Cl_2$$

und $PbO + 2\ HCl = H_2O + PbCl_2$

Gesamtreaktion: $PbO_2 + 4\ HCl = 2\ H_2O + PbCl_2 + Cl_2$

c) durch Chromtrioxyd:

$$\begin{matrix} CrO_3 \\ CrO_3 \end{matrix} + 6\ HCl = 3\ H_2O + Cr_2O_3 + 3\ Cl_2$$

und $Cr_2O_3 + 6\ HCl = 3\ H_2O + 2\ CrCl_3$

Gesamtreaktion: $Cr_2O_6 + 12\ HCl = 6\ H_2O + 2\ CrCl_3 + 3\ Cl_2$

2. Oxydation des Chlorwasserstoffs durch Salpetersäure etc.

Wie wir in der Einleitung, Seite 4, § 2, gesehen haben, beruht die oxydierende Wirkung der Salpetersäure auf der Abspaltung des Anhydrids, welches dann in Stickoxyd und Sauerstoff zerfällt:

$$H_2N_2O_6 = H_2O + N_2O_5$$
$$N_2O_5 = 2\ NO + 3\ O$$

Läßt man konzentrierte Salpetersäure auf konzentrierte Chlorwasserstoffsäure einwirken, so wird letztere durch den freiwerdenden Sauerstoff des Salpetersäureanhydrides oxydiert unter Chlorentwicklung:

$$\underbrace{H_2O,\ N_2O_2,\ O_3}_{2\ HNO_3} + 6\ HCl = 4\ H_2O + 2\ NO + 3\ Cl_2$$

Ein Teil des Chlors verbindet sich jedoch mit dem Stickoxyd, unter Bildung von Nitrosylchlorid (NOCl):

$$NO + Cl = NOCl$$

so daß die Reaktion in Wirklichkeit nach dem Schema:

$$HNO_3 + 3\ HCl = 2\ H_2O + NOCl + Cl_2$$

verläuft.

Man nennt ein Gemisch von 1 Mol. Salpetersäure und 3 Mol. Chlorwasserstoffsäure:

Königswasser. Gewöhnlich mischt man die beiden Säuren nicht dem Gewichte, sondern dem Volum nach.

Königswasser ist also Chlorwasser, mit dem Unterschied, daß das Chlor sich im ersteren in naszierendem Zustande befindet; so ist auch die energischere Wirkung des Königswassers, gegenüber dem gewöhnlichen Chlorwasser, erklärlich. Ähnlich wie die Salpetersäure wirken salpetrige Säure, Chlorsäure, unterchlorige Säure, Chromsäure, Selen- und Tellursäure.

Die Chlorwasserstoffsäure ist einbasisch, die Salze derselben nennt man Chloride.

Löslichkeitsverhältnisse der Chloride.

Die meisten Chloride sind in Wasser löslich, unlöslich sind:

Merkurochlorid Hg_2Cl_2	Aurochlorid $AuCl$
Silberchlorid $AgCl$	Platinochlorid $PtCl_2$
Cuprochlorid Cu_2Cl_2	Wismutoxychlorid $BiOCl$
Bleichlorid $PbCl_2$	Antimonoxychlorid $SbOCl$
Thallochlorid $TlCl$	Merkurioxychlorid Hg_2Cl_2O

Von diesen wasserunlöslichen Chloriden lösen sich alle, ausgenommen Silber-,[1]) Auro- und Platinochlorid, in starker Salzsäure. In Königswasser lösen sich alle, ausgenommen das Silberchlorid. Silberchlorid ist also das einzige in Königswasser unlösliche Chlorid.

Durch Kochen der unlöslichen Chloride mit Sodalösung werden alle, ausgenommen das Silberchlorid, leicht zersetzt, z. B.:

$$Hg_2Cl_2 + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + CO_2 + Hg_2O$$

Durch Filtration erhält man ein chloridhaltiges Filtrat, frei von schwerem Metall.

Schmilzt man jedoch das Silberchlorid mit Soda, so wird auch dieses Chlorid zersetzt:

$$2\,AgCl + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + CO_2 + O + Ag_2$$

ebenso durch naszierenden Wasserstoff (s. S. 234, § 9).

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

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

In Äther sind die meisten Chloride unlöslich; löslich sind Merkuri-, Stanno-, Stanni-, Auri- und Ferrichlorid.

Reaktionen der Chloride auf nassem Wege.

Man verwende eine neutrale Lösung eines Alkalisalzes der Chlorwasserstoffsäure.

Wie die Chlorwasserstoffsäure, so sind die meisten Chloride in verdünnter wässeriger Lösung praktisch vollständig[2]) elektrolytisch dissoziiert:

---

[1]) Silberchlorid ist in konzentrierter Salzsäure erheblich löslich.

[2]) Vergl. Seite 12.

$$RCl \rightleftarrows \overset{+}{R} + \overset{-}{Cl}$$

Das Chlor des Chlorwasserstoffs ist als Ion vorhanden und die nun folgenden Reaktionen sind die dieses Ions. Es ist daher gleichgültig, welches Chlorid man verwendet, vorausgesetzt, daß keine Nebenreaktion zwischen den vorhandenen Kationen vor sich geht. Bei Verwendung von Alkalisalzen können solche Nebenreaktionen nie vorkommen, daher verwenden wir für die Anionenreaktionen immer neutrale Alkalisalze.

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

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** [1]) zersetzt in der Kälte fast alle, in der Hitze alle Chloride. Dabei entsteht Sulfat und farbloser Chlorwasserstoff, letzterer leicht erkennbar am Geruch, der Nebelbildung an feuchter Luft und bei Gegenwart von Ammoniak (Glasstab mit Ammoniak benetzt), der Rötung von blauem Lackmuspapier. Wasser wird durch Chlorwasserstoff nicht getrübt; Unterschied von Fluorsilicium.

Sehr schwer werden Silberchlorid, Merkurichlorid und Merkurochlorid zersetzt, letzteres unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, indem sich zuerst Merkurosulfat bildet, das dann auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure zu Merkurisulfat oxydiert wird.

$$Hg_2Cl_2 + 2\,H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2\,HCl$$
$$\text{und } Hg_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 = 2\,HgSO_4 + 2\,H_2O + SO_2$$

3. **Silbernitrat** erzeugt eine weiße, käsige Fällung von Chlorsilber:

$$RCl + AgNO_3 = RNO_3 + AgCl$$

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

Aus der Lösung von Chlorsilber in Ammoniak fällen Säuren das Silberchlorid wieder aus. Aus der Lösung in Cyankalium wird durch Säuren Silbercyanid abgeschieden. Will man eine Ferrosulfatlösung auf einen etwaigen Gehalt an Chlorionen prüfen, so muß die Lösung sehr stark mit Salpetersäure angesäuert werden, weil sonst eine Ausscheidung von metallischem Silber (s. S. 234, § 8) stattfindet, die leicht irre führt. Man geht daher am sichersten so vor, daß man die Ferrosulfat-

[1]) Diese Reaktion führe man mit festem Chlorid im Reagensglas aus.

lösung mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, kocht und filtriert. Im Filtrate befinden sich die Säuren als Natriumsalze neben überschüssiger Soda; letztere wird mit Salpetersäure neutralisiert und erst dann die Prüfung mit Silbernitrat vorgenommen.

Nachweis von Cl-Ionen im Ferrosulfat!

In ähnlicher Weise verfährt man, wenn es sich um die Nachweisung des Chlors in löslichen Chloriden von schweren Metallen handelt, auch bei den unlöslichen Chloriden, die, wie wir erwähnten (mit Ausnahme von Chlorsilber), durch Sodalösung aufgeschlossen werden.

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

Nachweis von Chlorion in AgCl!

$$AgCl + H = HCl + Ag$$

4. **Baryumchlorid** erzeugt selbstverständlich keine Fällung.

5. **Kaliumdichromat und Schwefelsäure.** Versetzt man ein trockenes Chlorid mit festem Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure in einer kleinen Retorte und erhitzt, so entweichen braune, bromähnliche Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer braunen Flüssigkeit (Chromylchlorid CrO_2Cl_2) verdichten:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,NaCl + 3\,H_2SO_4 =$$
$$= 3\,H_2O + 2\,Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2\,CrO_2Cl_2$$

Das Chromylchlorid, als Säurechlorid, wird durch Wasser leicht in Chrom- und Chlorwasserstoffsäure gespalten:

$$CrO_2Cl_2 + 2\,H_2O = H_2CrO_4 + 2\,HCl$$

Durch Kali- oder Natronlauge erhält man Alkalichlorid und gelbes Alkalichromat. Säuert man nun diese Lösung an und gießt sie in eine mit Äther versetzte Wasserstoffperoxydlösung und schüttelt, so färbt sich die Ätherschicht blau[1]), was die Anwesenheit der Chromsäure und, weil diese nur bei Anwesenheit eines Chlorides in die Vorlage gelangen kann, auch die des Chlors anzeigt (Unterschied von Brom und Jod).

Verhalten der Chloride beim Erhitzen.

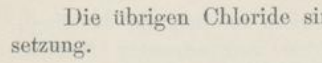
Die Chloride der Alkalien und Erdalkalien schmelzen beim Erhitzen an der Luft ohne merkliche Zersetzung.

Die Chloride der Sesquioxyde zersetzen sich beim Erhitzen an der Luft mehr oder weniger stark. So wird das Eisenchlorid fast quantitativ, unter Abspaltung von Chlor, in Oxyd verwandelt:

$$4\,FeCl_3 + 3\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 6\,Cl_2$$

[1]) Vergl. Seite 88.

Die Chloride des Goldes und der Platinmetalle zerfallen beim Glühen glatt in Metall und Chlor:



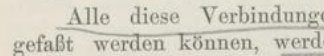
$$2\,AuCl_3 = 2\,Au + 3\,Cl_2$$
$$PtCl_4 = Pt + 2\,Cl_2$$

Die übrigen Chloride sind meist flüchtig ohne merkliche Zersetzung.

Nachweis des Chlors in Nichtelektrolyten.

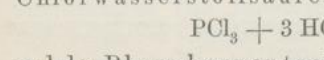
Außer an Metalle kommt das Chlor an Metalloide gebunden vor, so z. B. als PCl_3, PCl_5, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, CCl_4, $SiCl_4$ u. a. m.

Alle diese Verbindungen, welche als Säurechloride aufgefaßt werden können, werden durch Wasser stets unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die wie gewöhnlich nachgewiesen werden kann. Die Hydrolyse dieser Verbindungen verläuft in der Regel schon bei gewöhnlicher Temperatur. So liefert das Phosphortrichlorid mit Wasser phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure:



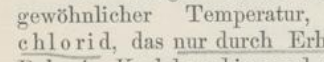
$$PCl_3 + 3\,HOH = PO_3H_3 + 3\,HCl$$

und das Phosphorpentachlorid Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure:



$$PCl_5 + 4\,HOH = PO_4H_3 + 5\,HCl$$

Die übrigen Säurechloride zerfallen in ähnlicher Weise bei gewöhnlicher Temperatur, ausgenommen Kohlenstofftetrachlorid, das nur durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr in Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff zerfällt:



$$CCl_4 + 2\,H_2O = CO_2 + 4\,HCl$$

Chlor wirkt auf viele Kohlenwasserstoffe ein, unter Bildung von Substitutionsprodukten, die nicht Elektrolyte sind und daher die Chlorreaktionen nicht geben; z. B. gibt das in Wasser unlösliche Chloroform ($CHCl_3$) beim Schütteln mit wässeriger Silbernitratlösung keine Fällung von Chlorsilber. Um in solchen Verbindungen, die in der organischen Chemie vielfach vertreten sind, das Chlor oder allgemein das Halogen nachzuweisen, müssen wir es in Chlorwasserstoff (Halogenwasserstoff) verwandeln, was nach folgenden Methoden geschehen kann.

Nachweis von Cl in organischen Stoffen

1. Nach Carius, durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei Anwesenheit von Silbernitrat, wodurch das Halogen, unter völliger Zerstörung der Verbindung, in Halogenwasserstoff verwandelt wird, der sich mit dem Silbernitrat zu Halogensilbersalz umsetzt, das ab-

filtriert wird und nach Reduktion mit Zink und Schwefelsäure Halogenwasserstoff liefert, auf welchen wie oben geprüft werden kann.

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

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

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

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

3. Durch Glühen mit Natrium. In ein enges Reagensglas (Glührohr) bringt man ein wenig der zu untersuchenden trockenen Substanz, dann ein kleines Stückchen von Petroleum befreites Natrium, bedeckt mit Substanz und glüht in der Gasflamme. Die Umsetzung geht unter Glüherscheinung vor sich. Das noch heiße Gläschen wirft man in ein kleines, mit Wasser beschicktes Becherglas, wobei das Glührohr springt und das entstandene Chlornatrium sich nebst anderen Natriumverbindungen leicht löst. Man filtriert, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat auf Chlor (Halogene).

Das freie Chlor und die unterchlorige Säure.

Das Chlor, welches durch Oxydation der Chlorwasserstoffsäure und durch Glühen mancher Chloride erhalten wird, ist ein grüngelbes Gas von erstickendem Geruch. Von Wasser wird es absorbiert, und zwar nimmt 1 Volum Wasser bei 10° C ca. 2·7 Volum Chlorgas auf, unter Bildung des Chlorwassers, einer grüngelben Flüssigkeit, die den elektrischen Strom schlecht, aber doch besser als Wasser leitet, beweisend, daß freie Ionen zugegen sind.

Das Chlor setzt sich mit Wasser, in äußerst kleiner Menge, um zu Chlorwasserstoffsäure und unterchloriger Säure (HOCl): [1])

$$HOH + ClCl \rightleftarrows HCl + HOCl$$

Entfernt man aber die gebildeten Säuren durch Neutralisation mit Alkalien, so verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts quantitativ:

$$Cl_2 + 2\,NaOH = NaCl + NaOCl + H_2O$$

Chlorwasser wirkt stark oxydierend (vgl. S. 3), was man durch die Annahme erklärt, daß dem Wasser durch Chlor Wasserstoff entzogen wird, unter Freisetzung von Sauerstoff:

$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O$$

Richtiger ist wohl die folgende Erklärung: Zuerst bildet sich Chlorwasserstoff und unterchlorige Säure und letztere zerfällt dann in Chlorwasserstoff und Sauerstoff:

$$H_2O + Cl_2 = HCl + HOCl$$
$$HOCl = HCl + O$$

Sehr langsam findet diese Zersetzung des Chlorwassers im Dunkeln statt, am Lichte rascher und bei Gegenwart von oxydierbaren Substanzen sofort. Hierauf gründet sich das Bleichvermögen des Chlorwassers. So wird Indigolösung entfärbt, indem der Indigo zu Isatin oxydiert wird:

$$\underset{\text{Indigo}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + O_2 = 2\,\underset{\text{Isatin}}{C_8N_5NO_2}$$

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

$$2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2$$

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

$$J_2 + 6\,H_2O + 5\,Cl_2 = 10\,HCl + 2\,HJO_3$$

Das freie Jod kann man, anstatt es durch Schwefelkohlenstoff etc. nachzuweisen, leicht durch die auf Zusatz von Stärkekleister auftretende Blaufärbung erkennen (siehe Jod S. 257).

[1]) A. Jakowkin, Zeitschr. f. phys. Ch. 29 (1899), S. 213 und Chem. Zentralbl. 1899, II, S. 745.

Silbernitrat erzeugt in Chlorwasser eine weiße Fällung von Chlorsilber, die aber nicht quantitativ ist, indem $^1/_6$ des vorhandenen Chlors in lösliches Silberchlorat verwandelt wird:

$$3\,Cl_2 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 5\,AgCl + AgClO_3 + 6\,HNO_3$$

Um daher das Chlor im Chlorwasser mit Silberlösung quantitativ als Chlorsilber fällen zu können, muß es in Chlorwasserstoffsäure übergeführt werden. Dies geschieht durch Behandeln mit:

1. **Ammoniak** im Überschuß.

Zunächst bildet sich Ammoniumchlorid und Ammoniumhypochlorit.

$$Cl_2 + 2\,NH_4OH = NH_4Cl + NH_4ClO + H_2O$$

Das Ammoniumhypochlorit oxydiert sofort noch vorhandenes Ammoniak, unter Stickstoffentwicklung:

$$3\,NH_4OCl + 2\,NH_3 = 3\,H_2O + 2\,N + 3\,NH_4Cl$$

Die Gesamtreaktion ist daher:

$$3\,Cl_2 + 6\,NH_4OH + 2\,NH_3 = 6\,H_2O + 6\,NH_4Cl + N_2$$

2. **Wasserstoffperoxyd** bei Gegenwart von Alkalien:

$$Cl_2 + 2\,NaOH = NaCl + NaOCl + H_2O$$
$$\text{und}\quad NaOCl + H_2O_2 = H_2O + NaCl + O_2$$

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

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

$$Cl_2 + 2\,H_2O + SO_2 = 2\,HCl + H_2SO_4.$$

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

4. **naszierendem Wasserstoff.** Zink und Schwefelsäure etc.:

$$Cl_2 + H_2 = 2\,HCl$$

Metallisches Quecksilber wird von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, unter Bildung von Merkurochlorid:

$$Hg_2 + Cl_2 = Hg_2Cl_2$$

Schüttelt man daher Chlorwasser mit metallischem Quecksilber, bis der Geruch des Chlors verschwunden ist, so erhält man eine chlorfreie neutrale Lösung. War gleichzeitig Salzsäure zugegen,

so reagiert die Lösung sauer und gibt mit Silbernitrat Chlorsilber, weil Chlorwasserstoff das Quecksilber nicht angreift. Man benützt diese Reaktion, um Chlorwasserstoffsäure neben Chlor nachzuweisen.

Die unterchlorige Säure HOCl.

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

$$2\,HgO + 2\,Cl_2 + H_2O = \begin{matrix} Hg - Cl \\ Hg - Cl \end{matrix}\!\!>O + 2\,HOCl$$

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

$$2\,HOCl = 2\,HCl + O_2$$

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

Die Alkalisalze der unterchlorigen Säure (Hypochlorite) sind nur in Lösung bekannt und werden erhalten durch Neutralisation der Säure mit verdünntem Kalium- oder Natriumhydroxyd, bequemer durch Einleiten von Chlor in verdünnte, kalte Kali- oder Natronlauge:

$$Cl_2 + 2\,KOH = KCl + KOCl + H_2O$$

Das Ammoniumsalz ist nicht erhältlich, weil es bei seiner Bildung sofort durch überschüssiges Ammoniak zerstört wird (Vgl. S. 247).

Alle Hypochlorite gehen außerordentlich leicht bei Gegenwart von überschüssigem Chlor in der Wärme in Chlorat und Chlorid über (vgl. S. 123):

$$\begin{matrix} K\,O\,Cl \\ H\,O\,Cl \\ H\,O\,Cl \end{matrix} = 2\,Cl\,H + KClO_3\ ^{1)}$$

deshalb müssen die Hypochlorite stets in verdünnter kalter Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Alkali erzeugt werden.

[1]) Bei Gegenwart von 40 bis mehr Prozent KOH zerfällt das KOCl in der Hitze in KCl unter Sauerstoffentwicklung, während die Chloratbildung ganz ausbleibt. (F. Winteler, Zeitschr. f. angew. Ch. 33 (1902), S. 778).

Das wichtigste Hypochlorit des Handels ist der Chlorkalk, der erhalten wird, indem man Chlor bei gewöhnlicher Temperatur über Ätzkalk leitet.

Reaktionen auf nassem Wege.

Alle Hypochlorite sind löslich in Wasser und werden durch Säuren, sogar durch die Kohlensäure, zersetzt.

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

$$NaOCl + 2\,HCl = NaCl + H_2O + Cl_2$$

2. **Schwefelsäure** zersetzt die Hypochlorite unter Freisetzung von unterchloriger Säure:

$$NaOCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HOCl$$

und ebenso wirkt die Kohlensäure:

$$2\,NaOCl + H_2CO_3 = Na_2CO_3 + 2\,HOCl$$

Dadurch, daß die Hypochlorite so sehr leicht zersetzt werden, unter Bildung von Chlor oder unterchloriger Säure, besitzen sie ein starkes Bleichvermögen; **Indigolösung** (eine Lösung von Indigo in Schwefelsäure) wird durch sie sofort entfärbt.

Nicht nur in saurer, sondern auch in alkalischer Lösung wirken die Hypochlorite bei gewöhnlicher Temperatur oxydierend (Unterschied von Chlorsäure); viele Metallhydroxyde werden durch Hypochlorite höher oxydiert:

Ferrohydroxyd wird leicht zu braunem Ferrihydroxyd, Mangan-, Nickel- und Kobalthydroxyde werden zu braunschwarzem Hydroxyd oxydiert:

$$2\,Fe(OH)_2 + NaOCl + H_2O = NaCl + 2\,Fe(OH)_3$$
$$Mn(OH)_2 + NaOCl = NaCl + MnO_3H_2$$
$$2\,Ni(OH)_2 + NaOCl + H_2O = NaCl + 2\,Ni(OH)_3$$
$$2\,Co(OH)_2 + NaOCl + H_2O = NaCl + 2\,Co(OH)_3$$

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

$$2\,KJ + NaOCl + H_2O = 2\,KOH + NaCl + J_2$$

Diese Reaktion ist nicht quantitativ, weil das Jod auf das gebildete Kaliumhydroxyd weiter einwirkt, unter Bildung von Kaliumhypojodit und Jodkalium:

$$J_2 + 2\,KOH \rightleftarrows KJ + KOJ + H_2O$$

Da aber die Reaktion reversibel, also von der Massenwirkung des Kaliumhydroxydes abhängig ist, so ist in verdünnter

Lösung stets genügend Jod zugegen, um die Blaufärbung zu erzeugen.

4. Metallisches Quecksilber. Schüttelt man freie unterchlorige Säure mit Quecksilber, so bildet sich braunes, in Wasser unlösliches, in Salzsäure lösliches basisches Merkurichlorid:

$$Hg_2 + 2\ HOCl = Hg_2Cl_2O + H_2O$$

Freies Chlor gibt unter denselben Umständen, mit Quecksilber geschüttelt, weißes Merkurochlorid, unlöslich in Wasser und in Salzsäure.

Dieses Verhalten wird benützt, um unterchlorige Säure neben freiem Chlor nachzuweisen. Man schüttelt das Gemisch mit Quecksilber, bis eine Probe der Lösung Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut, gießt die Flüssigkeit sorgfältig ab, fügt zum Rückstand Salzsäure und schüttelt, wodurch das von der unterchlorigen Säure erzeugte basische Chlorid in Lösung geht:

$$Hg_2Cl_2O + 2\ HCl = H_2O + 2\ HgCl_2$$

während das Merkurochlorid ungelöst bleibt.

Leitet man Schwefelwasserstoff in die filtrierte Lösung, so zeigt eine schwarze Fällung von Merkurisulfid die Anwesenheit der unterchlorigen Säure an.

Die Salze der unterchlorigen Säure verhalten sich, Quecksilber gegenüber, anders als die freie Säure: sie geben unlösliches Quecksilberoxyd und lösliches Chlorid:

$$Hg + NaOCl = HgO + NaCl$$

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

$$3\ NaOCl + 3\ AgNO_3 = 3\ NaNO_3 + AgClO_3 + 2\ AgCl$$

Zunächst entsteht das unbeständige Silberhypochlorit:

$$3\ NaOCl + 3\ AgNO_3 = 3\ NaNO_3 + 3\ AgOCl$$

das sich aber sofort in Chlorat und Chlorid spaltet:

$$3\ AgOCl = AgClO_3 + 2\ AgCl$$

Von Chlor unterscheidet sich die unterchlorige Säure durch ihr Verhalten zu Quecksilber, von der Chlorwasserstoffsäure durch die oxydierende Wirkung und von der Chlorsäure durch ihre Fällbarkeit mittels Silbernitrat und die oxydierende Wirkung in alkalischer Lösung.

Bromwasserstoffsäure HBr.

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

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

$$2\,NaBr + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HBr$$

So erhalten, ist der Bromwasserstoff nicht rein, er enthält stets Brom, weil ein Teil desselben durch die Schwefelsäure oxydiert wird:

$$2\,BrH + H_2SO_3O = H_2O + H_2SO_3 + Br_2$$

Je konzentrierter die Schwefelsäure, desto reichlicher die Brombildung.

Wendet man verdünnte Schwefelsäure ($3\,H_2SO_4 : 1\,H_2O$) an, so erhält man den Bromwasserstoff fast frei von Brom.

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

$$PBr_3 + 3\,HOH = PO_3H_3 + 3\,HBr$$

Eigenschaften. Der Bromwasserstoff ist, wie der Chlorwasserstoff, ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft nebelbildendes Gas, das mit Ammoniak starke Nebel von Bromammonium erzeugt. Es löst sich sehr leicht in Wasser. Die konzentrierte wässerige Lösung hat das spez. Gew. 1·78 und enthält 82% Bromwasserstoff. Die Verwandtschaft des Broms zum Wasserstoff ist geringer als die des Chlors und größer als die des Jods.

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

$$4\,HBr + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Br_2$$

Da der Bromwasserstoff sich so viel leichter in seine Bestandteile spalten läßt als der Chlorwasserstoff, so greift er die Metalle viel leichter an, sogar Metalle, die von Chlorwasserstoff gar nicht angegriffen werden. So wird blankes Kupfer von Bromwasserstoffsäure leicht unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Cuprobromid gelöst:

$$Cu_2 + 2\,HBr = Cu_2Br_2 + H_2$$

Da der Bromwasserstoff schon durch Luftsauerstoff oxydiert wird, so geschieht dies selbstverständlich noch viel leichter durch naszierenden Sauerstoff. Er wird unter Abscheidung von Brom oxydiert durch Peroxyde, Nitrate, Nitrite, Chromate etc.

genau wie der Chlorwasserstoff, vorausgesetzt, daß man eine konzentrierte Lösung verwendet:

Die Bromwasserstoffsäure ist eine einbasische Säure; ihre Salze heißen Bromide.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Bromide sind denen der Chloride ganz analog.

Reaktionen auf nassem Wege.

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

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** entwickelt aus allen Bromiden in der Hitze Bromwasserstoff und Brom. Die Lösung färbt sich braun und beim Erhitzen derselben entweicht das Brom in Form gelbbrauner Dämpfe (Unterschied von Chlorwasserstoff), welche, da sie Bromwasserstoff enthalten, an feuchter Luft rauchen, stechend riechen und Wasser nicht trüben (Unterschied von Fluorwasserstoff und Kieselfluorwasserstoffsäure).

3. **Silbernitrat** erzeugt eine gelbliche, käsige in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak, Cyankalium und Natriumthiosulfat lösliche Fällung von Bromsilber. Säuren fällen aus der Lösung in Ammoniak das Bromsilber wieder aus.

Digeriert man Chlorsilber mit Bromkalium, so wird ersteres in Bromsilber verwandelt:

$$AgCl + KBr = KCl + AgBr$$

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

$$2\,AgBr + Cl_2 = 2\,AgCl + Br_2$$

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

5. **Kaliumdichromat** scheidet bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure in der Kälte aus wässerigen Bromidlösungen kein Brom aus; durch Schütteln der Lösung mit Schwefelkohlenstoff bleibt letzterer farblos (Unterschied von Jod).

6. **Kaliumdichromat** und **konzentrierte Schwefelsäure.** Mischt man ein festes Bromid mit festem Kaliumdichromat, übergießt mit konzentrierter Schwefelsäure und destilliert, so erhält man, wie bei

Chloriden, ein braunes Destillat, das jedoch aus Brom besteht und kein Chrom enthält:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,NaBr + 7\,H_2SO_4 =$$
$$= K_2SO_4 + 3\,Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O + 3\,Br_2$$

Fügt man zum Destillat verdünnte Natronlauge, so erhält man eine farblose, manchmal schwachgelblich gefärbte Lösung, welche nach dem Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 sich braun färbt infolge von ausgeschiedenem Brom (Unterschied von Chlor):

$$NaBr + NaOBr + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + Br_2$$

7. **Salpetrige Säure** scheidet aus verdünnten Bromidlösungen in der Kälte kein Brom aus (Unterschied von Jod).

Nachweis des Broms in Nichtelektrolyten.

Man verfährt genau wie bei Chlor angegeben. (Vergl. S. 244.)

Das freie Brom,

das durch Oxydation des Bromwasserstoffs erhalten wird, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und von brauner Farbe und löst sich in Wasser mit brauner Farbe (kaltes Bromwasser enthält 2—3% Brom gelöst). Konzentrierte Salzsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur viel mehr Brom auf; die gesättigte Lösung enthält ca. 13% Brom.

Brom wirkt, wie Chlor, stark bleichend (oxydierend) und verbindet sich direkt mit Quecksilber zu unlöslichem Merkurobromid.

Der Nachweis des Bromwasserstoffs neben Brom geschieht genau so, wie der des Chlorwasserstoffs neben Chlor (s. S. 247).

Auf Alkalien wirkt das Brom genau wie Chlor:

a) in der Kälte in verdünnter Lösung:

$$Br_2 + 2\,NaOH = NaBr + \underset{\text{Natriumhypobromit}}{NaOBr} + H_2O$$

b) in der Wärme:

$$3\,Br_2 + 6\,NaOH = 5\,NaBr + \underset{\text{Natriumbromat}}{NaO_3Br} + 3\,H_2O$$

c) auf Ammoniak:

$$3\,Br_2 + 6\,NH_4OH + 2\,NH_3 = 6\,H_2O + 6\,NH_4Br + N_2$$

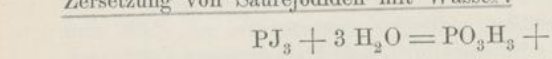
Jodwasserstoffsäure HJ.

Vorkommen. Das Jod kommt in der Natur als Jodid und Jodat[1]) vor, am häufigsten als Jodid, und zwar findet es sich

[1]) Im Chilisalpeter in Mengen bis zu 0,5%.

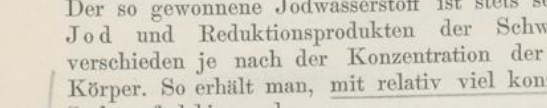
immer in geringer Menge neben Chlor und Brom, z. B. im Meereswasser, in Mineralwässern etc.

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



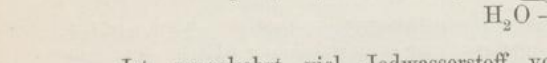
$$PJ_3 + 3\,H_2O = PO_3H_3 + 3\,HJ$$

Sucht man den Jodwasserstoff durch Zersetzung von Jodiden mit Schwefelsäure, selbst verdünnter, zu gewinnen, so erhält man noch viel weniger als beim Bromwasserstoff ein reines Produkt wegen der sehr geringen Verwandtschaft des Jods zum Wasserstoff. Der so gewonnene Jodwasserstoff ist stets sehr stark vermischt mit Jod und Reduktionsprodukten der Schwefelsäure, letztere sind verschieden je nach der Konzentration der auf einander wirkenden Körper. So erhält man, mit relativ viel konzentrierter Schwefelsäure, Schwefeldioxyd:



$$2\,NaJ + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HJ$$
$$H_2SO_3O + 2\,HJ = H_2O + H_2SO_3 + J_2$$
$$H_2O + SO_2$$

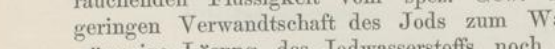
Ist umgekehrt viel Jodwasserstoff vorhanden, so wird die Schwefelsäure bis zu Schwefelwasserstoff reduziert



$$H_2SO_4 + 8\,HJ = 4\,H_2O + H_2S + 4\,J_2$$

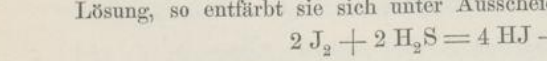
Erhitzt man viel Jodkalium mit wenig konzentrierter Schwefelsäure im Reagensglas, so scheidet sich graues, festes Jod aus, das sich in der Wärme mit violetter Farbe verflüchtigt. Außerdem entweichen Jod- und Schwefelwasserstoff, letzterer leicht erkennbar durch die Schwärzung von Bleipapier (siehe Schwefelwasserstoff).

Eigenschaften. Der Jodwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft stark nebelbildendes Gas, das sich sehr leicht in Wasser löst, unter Bildung einer stark rauchenden Flüssigkeit vom spez. Gew. 1·99—2·0. Wegen der geringen Verwandtschaft des Jods zum Wasserstoff hält sich die wässerige Lösung des Jodwasserstoffs noch viel schlechter als die des Bromwasserstoffs; sie färbt sich infolge von Jodausscheidung in kürzester Zeit braun:



$$4\,HJ + O_2\ (\text{Luft}) = 2\,H_2O + 2\,J_2$$

Leitet man Schwefelwasserstoff durch die braun gewordene Lösung, so entfärbt sie sich unter Ausscheidung von Schwefel:



$$2\,J_2 + 2\,H_2S = 4\,HJ + S_2$$

Wegen der äußerst geringen Beständigkeit des Jodwasserstoffs greift derselbe Metalle an, die weder von Chlor, noch von Brom-

wasserstoff angegriffen werden; so löst er Quecksilber leicht unter Wasserstoffentwicklung auf:

$$Hg + 4\,HJ = [HgJ_4]H_2 + H_2$$

Der Jodwasserstoff wird durch Behandeln mit Peroxyden, Nitraten, Nitriten, Chromaten etc. genau wie der Chlor- und Bromwasserstoff unter Abscheidung von Jod oxydiert, nur verläuft die Oxydation viel leichter, sogar durch salpetrige Säure und Chromsäure in ganz verdünnten Lösungen in der Kälte (siehe weiter unten).

Die Jodwasserstoffsäure ist eine einbasische Säure; ihre Salze nennt man Jodide.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Jodide sind denen der Chloride und Bromide fast analog. Das Merkurijodid (HgJ_2) und das Palladiumjodür (PdJ_2) sind in Wasser unlöslich, während die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen löslich sind.

Reaktionen auf nassem Wege.

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

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** reagiert schon in der Kälte. Vgl. S. 254.

3. **Silbernitrat** erzeugt eine gelbe, käsige Fällung von Silberjodid, unlöslich in Salpetersäure, nur sehr wenig löslich in Ammoniak[1]), leicht in Cyankalium und Natriumthiosulfat.

Durch Chlor wird das Jodsilber leicht in Chlorsilber verwandelt:

$$2\,AgJ + Cl_2 = 2\,AgCl + J_2$$

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

$$AgCl + KJ = KCl + AgJ$$
$$AgBr + KI = KBr + AgJ$$

4. **Bleisalze** fällen gelbes Bleijodid, löslich in viel heißem Wasser zu einer farblosen Lösung, die beim Erkalten goldgelbe Blättchen von PbJ_2 abscheidet.

5. **Palladiumchlorür** (man verwendet am besten das Natriumpalladiumchlorür ($[PdCl_4]Na_2$) fällt aus verdünnten Lösungen eines Jodides schwarzes Palladiumjodür (Unterschied von Brom und Chlor):

[1]) Beim Behandeln des Silberjodid mit Ammoniak färbt es sich viel heller.

$$[PdCl_4]Na_2 + 2\,KJ = 2\,NaCl + 2\,KCl + PdJ_2$$

sehr leicht löslich im Überschuß von Jodkalium.

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

$$2\,CuSO_4 + 4\,KJ = 2\,K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2$$

Setzt man der Lösung schweflige Säure zu, so erfolgt die Abscheidung des Cu_2J_2 fast rein weiß, weil das Jod in Jodwasserstoff verwandelt wird:

$$H_2SO_3 + H_2O + J_2 = H_2SO_4 + 2\,HJ$$

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

$$2\,HNO_2 + 2\,HJ = 2\,NO + J_2 + 2\,H_2O$$

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

Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen Nitrose,[1]) fügt Schwefelkohlenstoff oder Chloroform hinzu und schüttelt, wobei diese der wässerigen Lösung das Jod entziehen und sich rotviolett färben. Auch durch Blaufärbung von Stärkekleister läßt sich das ausgeschiedene Jod nachweisen (siehe weiter unten beim freien Jod).

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

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,KJ + 7\,H_2SO_4 = 4\,K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3\,J_2 + 7\,H_2O$$

Durch Erhitzen eines Gemenges von festem Jodid und festem Kaliumdichromat mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man nach obiger Gleichung Jod, das mit den Wasserdämpfen fortgeht und in

---

[1]) Die Nitrose bereitet man durch Erhitzen vonSalpetersäure vom spez. Gew. 1·30—1·35 mit Arsentrioxyd und Einleiten des entwickelten Gasgemisches (NO_2 und NO) in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1·75—180.

$$As_2O_3 + 2\,HNO_3 = As_2O_5 + H_2O + NO_2 + NO$$

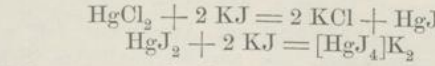
$$2\,SO_2\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + NO_2 + NO = H_2O + 2\,SO_2\begin{matrix}-OH\\-O(NO)\end{matrix}$$

Die Lösung der Nitrosylschwefelsäure $SO_2\begin{matrix}-OH\\-O(NO)\end{matrix}$ in Schwefelsäure nennt man Nitrose. Sie ist lange haltbar, wird aber durch Wasser unter Bildung von salpetriger Säure und Schwefelsäure zersetzt:

$$SO_2\begin{matrix}-OH\\-O(NO)\end{matrix} + HOH = SO_2\begin{matrix}/OH\\\backslash OH\end{matrix} + HNO_2$$

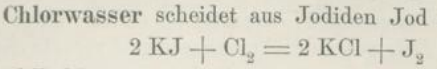
einer Vorlage kondensiert werden kann. Im Destillat findet sich aber kein Chrom. (Unterschied von Chlor.)

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



$$HgCl_2 + 2\,KJ = 2\,KCl + HgJ_2$$
$$HgJ_2 + 2\,KJ = [HgJ_4]K_2$$

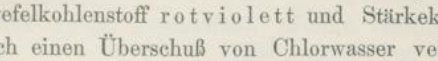
10. **Chlorwasser** scheidet aus Jodiden Jod aus:



$$2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2$$

das Schwefelkohlenstoff rotviolett und Stärkekleister blau färbt.

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



$$J_2 + 6\,H_2O + 5\,Cl_2 = 10\,HCl + 2\,HJO_3$$

Nachweis von Jod in Nichtelektrolyten.

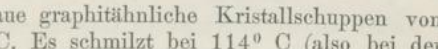
Man verfährt genau wie bei Chlor angegeben. (Vergl. S. 244.)

Das freie Jod

Quant. n. Volhard oder Äther mit $AgNO_3$ Lösung

bildet graue graphitähnliche Kristallschuppen vom spez. Gew. 4·94 bei 17° C. Es schmilzt bei 114° C (also bei derselben Temperatur wie der Schwefel), beginnt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zu verflüchtigen und verwandelt sich bei 200° vollständig in violettgefärbten Dampf.

Es ist nur sehr wenig in Wasser löslich (100 Teile Wasser lösen 0·02 Teile Jod), reichlicher in Alkohol und Äther mit brauner Farbe, noch leichter mit rotvioletter Farbe in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, so daß man einer wässerigen Jodlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit diesen Lösungsmitteln fast alles Jod entziehen kann. Noch reichlicher löst sich das Jod in Jodwasserstoff oder in Alkalijodiden mit brauner Farbe, unter Bildung von Wasser- und Alkalitrijodid:

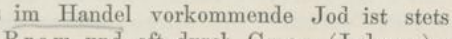


$$KJ + J_2 = KJ_3$$

Das im Handel vorkommende Jod ist stets durch Wasser, Chlor, Brom und oft durch Cyan (Jodcyan) verunreinigt.

Jod in wässeriger Lösung ist ein schwaches Oxydationsmittel.

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



$$2\,H_2S + 2\,J_2 = 4\,HJ + S_2$$

Festes Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Schwefelwasserstoff ein, weil zur Erzeugung des endothermen Jodwasserstoffes Wärmezufuhr erforderlich ist. In der wässerigen Lösung wird die zur Reaktion nötige Wärme durch das Lösen des gebildeten Jodwasserstoffes erzeugt. Dadurch, daß festes Jod Schwefelwasserstoff nicht angreift und zersetzend auf Arsenwasserstoff wirkt (s. S. 187), haben wir ein Mittel, um aus arsenhaltigem Schwefeleisen arsenfreien Schwefelwasserstoff darzustellen. Man leitet das Gasgemisch über festes Jod, wobei der Arsenwasserstoff zurückgehalten wird.

Natriumthiosulfat entfärbt Jodlösungen unter Bildung von Natriumtetrathionat und Natriumjodid:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$$

Chlor und Brom reagieren auf Natriumthiosulfat genau so wie Jod, wenn sie nicht im Überschuß vorhanden sind. Ist dies aber der Fall, so geht die Reaktion weiter. Sie oxydieren das gebildete Tetrathionat zu Sulfat und Schwefelsäure unter Abscheidung von Schwefel, der allmählich durch weitere Einwirkung der Halogene in Schwefelsäure übergeführt wird:

$$2\,Na_2S_4O_6 + 12\,H_2O + 8\,Cl_2 = 16\,HCl + 2\,Na_2SO_4 + 4\,H_2SO_4 + S_2$$
$$S_2 + 8\,H_2O + 6\,Cl_2 = 12\,HCl + 2\,H_2SO_4$$

Wie das Jod wirken andere schwache Oxydationsmittel wie Ferri- und Cuprisalze (siehe Thioschwefelsäure).

Stärkekleister. Freies Jod färbt Stärkekleister blau, jedoch nur bei Gegenwart von Jodwasserstoff oder löslichen Jodiden. Über die Zusammensetzung des blauen Körpers, der „Jodstärke", gehen die Meinungen auseinander. Die einen halten die Jodstärke für eine chemische Verbindung, die anderen für eine feste Lösung. Nach Mylius[1]) ist Jodstärke die Jodwasserstoffverbindung eines Jodadditionsproduktes der Stärke mit ca. 18% Jod von der Formel: $[C_{24}H_{40}O_{20}J]_4$, HJ. Diese Verbindung trägt vollkommen den Charakter einer Säure. Erzeugt man die Jodstärke in neutraler Lösung bei Gegenwart von Jodiden, so bilden sich die Salze obiger Säure, von welchen Mylius das Baryumsalz isoliert hat. Dieselben können als komplexe Salze, etwa wie der Karnallit ($MgCl_2$, KCl), aufgefaßt werden. Als solche müßten sie in verdünnter Lösung nach dem Schema in ihre Komponenten zerfallen: z. B. das Kaliumsalz:

$$[C_{24}H_{40}O_{20}J]_4,\ KJ \rightleftarrows 4\,[C_{24}H_{40}O_{20}J_4] + KJ$$

die Lösung müßte entfärbt werden, vorausgesetzt, daß das

[1]) Mylius, B. B. 20, S. 688 und C. Lonnes, Zeitschr. für anal. Chemie XXXIII, 409.

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

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

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

Nachweisung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure nebeneinander.

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

a) Prüfung auf Brom und Jod.

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

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

2. Anstatt durch Chlorwasser kann man das Jod oft vorteilhaft (besonders wenn nur sehr geringe Mengen vorliegen, wie in Mineralwässern) durch salpetrige Säure abscheiden. Man verfährt wie folgt: Die auf Jod und Brom zu prüfende Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, fügt Schwefelkohlenstoff und einige Tropfen Nitrose[1]) hinzu und schüttelt. Färbt sich der Schwefelkohlenstoff rotviolett, so ist Jod zugegen. Nun gießt man die wässerige Lösung von dem Schwefelkohlenstoff ab, und dann, um

[1]) Vergl. Seite 256.

darin suspendierte violett gefärbte Schwefelkohlenstofftröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser benetztes Filter, das den Schwefelkohlenstoff zurückhält, fügt Chlorwasser hinzu und schüttelt wieder mit Schwefelkohlenstoff aus: braune Färbung des letzteren zeigt Brom an.

b) Prüfung auf Chlor.

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

Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) HCN.

Vorkommen: Die Wasserstoffverbindung des einwertigen Radikals — C≡N, Cyan, kommt nur selten frei in der Natur vor. Sie findet sich in allen Teilen eines auf Java wachsenden Baumes (Pangium edule), besonders aber in den Samenkernen. Gebunden findet sich die Blausäure in manchen Pflanzen als Glukosid (Amygdalin), das durch Hydrolyse in Zucker, Benzaldehyd und Blausäure zerfällt:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2\,H_2O = 2\,\underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5COH} + HCN$$

Das Amygdalin findet sich hauptsächlich in den Amygdaleen und Pomazeen, so in den bittern Mandeln, in den Fruchtkernen der Kirschen, Aprikosen und Pfirsiche etc., auch in den Blättern des Kirschlorbeers (Prunus Laurocerasus).

Meistens ist das Amygdalin von einem Ferment begleitet, so daß man durch Einweichen der dieses Glukosid enthaltenden Pflanzen-

[1]) Ob der Niederschlag rein weiß oder noch hellgelb ist, erkennt man am besten, indem man ihn abfiltriert; auf dem weißen Filter wird selbst die geringste Gelbfärbung sofort erkannt.

teile in Wasser eine Blausäure haltende Flüssigkeit erhält (Bittermandelwasser, Kirschlorbeerwasser).

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

Auch durch Zersetzen vieler Cyanverbindungen mit verdünnten Säuren entsteht Blausäure. Übergießt man gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert, so erhält man wasserhaltige Blausäure, die durch Stehenlassen über festem Chlorcalcium leicht wasserfrei als farblose, nach bittern Mandeln riechende, ungemein giftige Flüssigkeit, welche bei 26·5° C siedet, erhalten wird:

$$\begin{array}{l}[Fe(CN)_6]\equiv K_4 \\ [Fe(CN)_6]\equiv K_4\end{array} + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + [Fe(CN)_6]\begin{array}{l}=Fe \\ =K_2\end{array} + 6\,HCN$$

Am besten stellt man die wasserfreie Blausäure nach J. Wade und L. Panting[1]) dar, indem man eine Mischung gleicher Volume konzentrierter Schwefelsäure und Wasser auf 98%iges Cyankalium in Stücken tropfen läßt. Es entweicht Cyanwasserstoff mit Spuren von Wasser verunreinigt, welch letzteres durch Stehenlassen über Chlorcalcium entfernt wird.

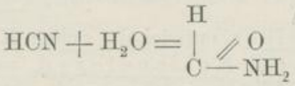
Eigenschaften. Sowohl der flüssige als auch der dampfförmige Cyanwasserstoff brennt mit rötlicher Flamme. Mit Wasser, Alkohol und Äther mischt er sich in allen Verhältnissen.

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

$$CNH + 2\,HOH = NH_3 + \underset{\text{Ameisensäure}}{HCOOH}$$

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

Durch kalte konzentrierte Salzsäure wird die Blausäure in Formamid verwandelt:



$$HCN + H_2O = \begin{array}{l} H \\ | \diagup\!\!\diagup O \\ C - NH_2 \end{array}$$

HCOOH
NH2

In der Hitze aber spaltet sich diese Verbindung fast glatt in Kohlenoxyd und Ammoniak.

Die Blausäure ist in wässeriger Lösung ein schlechter Leiter der Elektrizität, sie ist daher nach Art aller schwachen Säuren nur wenig elektrolytisch dissoziiert. (Vergl. Seite 12).

---

[1]) Proc. chem. Soc. 1897/98, Nr. 190, S. 49. Ferner chem. Zentralbl. 1898, I, S. 826.

Die Salze der Blausäure (Cyanide) zeigen in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Halogenverbindungen, unterscheiden sich aber von diesen durch ihre Fähigkeit, äußerst beständige, komplexe Salze zu bilden, welche in wässeriger Lösung sehr wenig Cyanionen enthalten, und daher die Reaktionen der Blausäure nicht geben.

Löslichkeitsverhältnisse der Cyanide. Die Cyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser, sie werden hiebei hydrolytisch gespalten in Metallhydroxyd und Blausäure, vielmehr in deren Ionen z. B.:

$$\overset{+}{K}\overset{-}{CN} + HOH \rightleftarrows \overset{+}{K}\overset{-}{OH} + HCN$$

Da aber die Blausäure nur sehr wenig dissoziiert ist, so verhält sich die wässerige Lösung eines Alkalicyanides wie eine solche von Alkalihydroxyd und freier Blausäure und riecht daher stets deutlich nach Blausäure.

Die übrigen Cyanide, ausgenommen Cyanquecksilber, sind in Wasser unlöslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

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

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

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

$$Ni(CN)_2 + 2\,H_2SO_4 + 2\,H_2O = NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,CO^{1)}$$

Cyanquecksilber entwickelt neben Kohlenoxyd noch Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, weil es bei der Siedetemperatur der Schwefelsäure in Cyan und metallisches Quecksilber zerfällt; letzteres löst sich in der heißen Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Bildung von Merkurisulfat:

$$Hg(CN)_2 + 3\,H_2SO_4 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + CO + CO_2 + SO_2 + HgSO_4$$

---

[1]) Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt die Alkalicyanide schon in der Kälte glatt in Sulfat, unter Entwicklung von Kohlenoxyd.

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

$$KCN + AgNO_3 = KNO_3 + AgCN$$
$$\text{und } AgCN + KCN = [Ag(CN)_2]K$$

Das komplexe Salz, Silberkaliumcyanid wird auf weiteren Zusatz von Silbernitrat vollständig in Silbercyanid verwandelt:

$$[Ag(CN)_2]K + AgNO_3 = KNO_3 + 2\ AgCN$$

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

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

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

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

$$2\ AgCN = Ag_2 + (CN)_2$$

Merkuricyanid $Hg(CN)_2$ ist kein Elektrolyt, verhält sich daher von den übrigen löslichen Cyaniden ganz abweichend. Silbernitrat gibt mit Merkuricyanid keine Fällung, verbindet sich aber mit letzterem unter Bildung eines leichtlöslichen Doppelsalzes $[Hg(CN)_2,\ AgNO_3,\ 2\ H_2O]$.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Merkuricyanid nicht zersetzt, dagegen leicht durch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure unter Entwicklung von Blausäure und Bildung von Chlor-, Brom- oder Jodquecksilber. Schwefelwasserstoff zersetzt Merkuricyanid leicht und vollständig in Merkurisulfid und Blausäure.

Alkalihydroxyde und Alkalikarbonate fällen Merkuricyanid nicht, weil Quecksilberoxyd sich in Cyanalkalien leicht löst:

$$HgO + 2\ KCN + H_2O = Hg(CN)_2 + 2\ KOH$$

Quecksilberoxyd ist aber auch in Cyanquecksilber löslich:

$$HgO + Hg(CN)_2 = Hg_2(CN)_2O\ \left(O\begin{cases}Hg—(CN)\\Hg—(CN)\end{cases}\right)$$

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

4. Berlinerblaureaktion.

Berlinerblau entsteht bei der Einwirkung von Ferrisalzen auf Ferrocyankalium (vgl. Seite 102):

$$3\ Fe(CN)_6K_4 + 4\ FeCl_3 = 12\ KCl + [Fe(CN)_6]_3Fe_4$$

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

$$FeSO_4 + 2\ KCN = K_2SO_4 + Fe(CN)_2$$
$$\text{und } Fe(CN)_2 + 4\ KCN = [Fe(CN)_6]K_4$$

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

$$Fe(OH)_2 + 2\ KCN = Fe(CN)_2 + 2\ KOH$$
$$Fe(CN)_2 + 4\ KCN = [Fe(CN)_6]K_4$$

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

Von der Berlinerblaureaktion macht man Gebrauch zur Nachweisung des Stickstoffs in organischen Substanzen nach der Methode von Lassaigne (vgl. Seite 267).

5. Die Rhodaneisenreaktion.

Rhodanalkalien erzeugen in Ferrisalzlösungen blutrot gefärbtes, lösliches Eisenrhodanid (vgl. S. 102):

$$3\ KCNS + FeCl_3 = 3\ KCl + Fe(CNS)_3$$

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

$$KCN + S = KCNS$$

oder Behandeln mit Alkalipolysulfiden mit Leichtigkeit geschieht.

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

$$KCN + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2S + KCNS$$

Man versetzt zu diesem Zwecke einige Tropfen der zu prüfenden, konzentrierten Lösung mit einigen Tropfen gelben

Ammonsulfides auf einem Porzellantiegeldeckel, dampft bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene, säuert mit wenig Salzsäure[1]) an und versetzt mit einem Tropfen Ferrichlorid, wobei die charakteristische blutrote Färbung auftritt, wenn auch nur Spuren von Cyanid vorhanden waren.

6. **Merkuronitrat** erzeugt in Lösungen von Alkalicyaniden eine graue Fällung von metallischem Quecksilber (Unterschied von Chlor, Brom und Jod):

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,KCN = 2\,KNO_3 + Hg(CN)_2 + Hg$$

Verhalten der Cyanide beim Glühen.

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

$$2\,KCN + O_2 = 2\,KCNO$$

Daher sind die Alkalicyanide starke Reduktionsmittel (vgl. S. 218).

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

$$Fe(CN)_2 = FeC_2 + N_2$$
$$Pb(CN)_2 = Pb + C_2 + N_2$$

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

$$2\,AgCN = Ag_2 + (CN)_2$$
$$Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2$$

Charakteristisch für die Cyanide der schweren Metalle ist ihre leichte Löslichkeit in Cyanalkalien unter Bildung komplexer Verbindungen von großer Beständigkeit, die als Salze der folgenden Säuren aufgefaßt werden müssen:

$$[R^{I}(CN)_2]-H,\ [R^{II}(CN)_4]\begin{matrix}-H\\-H,\end{matrix}\ [R^{III}(CN)_6]\begin{matrix}-H\\-H\\-H\end{matrix}\ \text{und}\ [R^{II}(CN)_6]\begin{matrix}-H\\-H\\-H\\-H\end{matrix}$$

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

---

[1]) Das Ansäuern ist notwendig, um das $(NH_4)_2S$ zu zerstören, weil dieses mit dem Ferrichlorid schwarzes Ferrosulfid geben und dadurch die Färbung des Rhodaneisens verdecken würde.

$$[R(CN)_2]H = HCN + RCN$$
$$[R(CN)_4]H_2 = 2\ HCN + R(CN)_2$$

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

$[Ag(CN)_2]K$, $[Au(CN)_2]K$, $[Ni(CN)_4]K_2$, $Zn(CN)_4]K_2$, $[Cd(CN)_4]K_2$ etc.

Diese Salze müssen als komplexe Verbindungen aufgefaßt werden, weil sie in wässeriger Lösung sehr wenige Schwermetallionen enthalten; sie werden durch Kaliumhydroxyd, Alkalikarbonat und Ammoniak nicht gefällt. Aus diesem Umstand können wir folgern, daß die Oxyde (und ebenso die Karbonate) dieser Metalle sich in Cyanalkalien lösen, unter Bildung von obigen komplexen Salzen.

Es lösen sich leicht:

$$Ag_2O + 4\ KCN + H_2O = 2\ KOH + 2\ [Ag(CN)_2]K$$
$$NiO + 4\ KCN + H_2O = 2\ KOH + [Ni(CN)_4]K_2$$
$$ZnO + 4\ KCN + H_2O = 2\ KOH + [Zn(CN)_4]K_2$$
$$CdO + 4\ KCN + H_2O = 2\ KOH + [Cd(CN)_4]K_2$$

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

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

Als typische Repräsentanten dieser Säuren haben wir die Ferri- und Ferrocyanwasserstoffsäure und die Kobalticyanwasserstoffsäure. [1])

Die Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure werden wir noch spezieller besprechen; zunächst aber wollen wir einiges über das

Dicyan

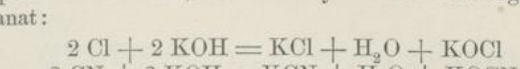
anführen.

Das Dicyan, welches durch Erhitzen der Cyanide der edlen Metalle erhalten wird, ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch, brennt mit rötlicher Flamme und ist in Wasser löslich (25 Teile Wasser lösen 100 Teile Dicyan). Die wässerige Lösung hält sich nicht lange, sondern scheidet nach und nach braune Flocken

[1]) Die Kobaltocyanwasserstoffsäure ist äußerst unbeständig, ebenso die Mangano- und Manganicyanwasserstoffsäure. Ihre Salze entwickeln mit verdünnter kalter Mineralsäure Blausäure.

(Azulmsäure) ab und enthält dann Ammoniumcyanid, Ammoniumkarbonat, Ammoniumoxalat und Harnstoff.

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



$$2\,Cl + 2\,KOH = KCl + H_2O + KOCl$$
$$2\,CN + 2\,KOH = KCN + H_2O + KOCN$$

Nachweis des Stickstoffs in organischen Substanzen nach Lassaigne.

Erhitzt man ein wenig einer stickstoffhaltigen Substanz mit etwas metallischem Natrium oder Kalium in einem engen, einerseits zugeschmolzenem Glasröhrchen bis zum Weichwerden des Glases, so verbindet sich der Stickstoff und Kohlenstoff mit dem Natrium unter Bildung von Cyannatrium. Nach zwei Minuten langem Erhitzen, taucht man das noch heiße Röhrchen in ein wenig Wasser, wobei das Gläschen zerspringt und der Inhalt sofort vom Wasser benetzt wird. Man filtriert die Lösung, welche das Natriumcyanid enthält, vom Kohlenstoff und Glassplitter ab, fügt etwas Ferrosulfat hinzu, kocht, setzt dann einige Tropfen Ferrichloridlösung hinzu und säuert mit Salzsäure an. Bei Anwesenheit von Stickstoff entsteht eine Fällung von Berlinerblau.

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

Nach E. A. Kehrer[3]) läßt sich die Lassaignesche Reaktion in allen Fällen anwenden, wenn man das Natrium vorher zum Glühen erhitzt und dann die Dämpfe der organischen Substanz darüber leitet. Man führt den Versuch in einer ausgezogenen Glasröhre, wie sie zur Prüfung auf Arsen verwendet wird, aus. (Vgl. S. 190, Fig. 12.) Die Substanz bringt man in die ausgezogene Spitze der Röhre und in den weiteren Teil, kurz vor der Verjüngung, bringt man ein kleines Stück zwischen den Fingern zusammengerolltes Natrium, welches vorher durch Betupfen mit Fließpapier vom Steinöl befreit wird. Nun erhitzt man das Natrium zum Glühen und dann, mittels einer zweiten kleinen Flamme, die Substanz, so daß sie zuerst schmilzt und die Dämpfe eben bis zum

[1]) Gräbe, B. B. 17 (1884), pag. 1178.
[2]) Feist, B. B. 35 (1902), pag. 1559.
[3]) B. B. 35 (1902), pag. 2523.

glühenden Metall, aber kaum über dieses hinaus gelangen. Durch zeitweiliges Entfernen des kleinen Flämmchens können die Dämpfe wieder verdichtet und wieder an das glühende Metall vorgetrieben werden. Im übrigen verfährt man weiter, wie oben angegeben.

Ferrocyanwasserstoffsäure $[Fe''(CN)_6]H_4$.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist ein weißer, fester Körper, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und sich an der Luft rasch blau färbt. Weit beständiger als die freie Säure sind deren Salze, die alle aus dem Kaliumsalz, dem gelben Blutlaugensalz dargestellt werden. Das Kaliumsalz, das wichtigste Ferrocyanid des Handels, wird erhalten durch Schmelzen von stickstoff- und schwefelhaltigen, organischen Substanzen (Blut etc.) mit Pottasche und metallischem Eisen bei Luftabschluß und Auslaugen der Schmelze mit Wasser.

In der Schmelze befindet sich Eisensulfid und Cyankalium, die sich beim Behandeln mit Wasser in Kaliumsulfid und Ferrocyankalium umsetzen:

$$FeS + 6\,KCN = [Fe(CN)_6]K_4 + K_2S$$

Letzteres scheidet sich beim Verdampfen der Lösung mit drei Molekeln Wasser, in großen gelben tetragonalen Oktaedern, kombiniert mit der Basis, aus.

In neuerer Zeit wird das Ferrocyankalium aus der Gasreinigungsmasse (Leuchtgas) gewonnen, welche einen großen Teil des Cyans des Rohgases als Berlinerblau und Ammonrhodanat enthält.

Die folgenden Gleichungen geben ein Bild von der Gewinnung des Ferrocyankaliums aus dieser Masse:

$$Fe_7(CN)_{18} + 6\,Ca(OH)_2 = 4\,Fe(OH)_3 + 3\,[Fe(CN)_6]Ca_2$$
$$[Fe(CN)_6]Ca_2 + 2\,KCl = \underset{\text{sehr schwer lösl.}}{[Fe(CN)_6]CaK_2} + CaCl_2$$
$$[Fe(CN)_6]CaK_2 + K_2CO_3 = CaCO_3 + [Fe(CN)_6]K_4$$

Löslichkeitsverhältnisse der Ferrocyanide.

Die Ferrocyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die übrigen weder in Wasser noch in kalten verdünnten Säuren.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure.** Die Ferrocyanide werden durch verdünnte kalte Schwefelsäure nicht zersetzt, wohl aber bei Siedehitze unter Entwicklung von Blausäure.

$$2\,[Fe''(CN)_6]K_4 + 3\,H_2SO_4 = [Fe''(CN)_6]\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup Fe \\ -K \\ \diagdown K \end{matrix} + 3\,K_2SO_4 + 6\,HCN$$

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** zersetzt in der Wärme alle Ferrocyanide unter Entwicklung von mit blauer Flamme brennbarem Kohlenoxydgas:

$$[Fe''(CN)_6]K_4 + 6\,H_2SO_4 + 6\,H_2O = FeSO_4 + 2\,K_2SO_4 + \\ + 3\,(NH_4)_2SO_4 + 6\,CO\ ^{1)}$$

3. **Silbernitrat** erzeugt eine weiße Fällung von Ferrocyansilber:

$$[Fe''(CN)_6]K_4 + 4\,AgNO_3 = 4\,KNO_3 + [Fe''(CN)_6]Ag_4$$

unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak, löslich in Cyankalium. Durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure färbt sich das Ferrocyansilber orange, indem es zu Ferricyansilber oxydiert wird; es ist alsdann löslich in Ammoniak.

4. **Baryumchlorid** erzeugt keine Fällung.

5. **Ferrisalze** erzeugen in neutralen oder sauren Lösungen Berlinerblau (s. S. 102).

6. **Ferrosalze** erzeugen hellblaue Fällungen, die an der Luft dunkelblau werden (s. S. 97).

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

Um in unlöslichen Ferrocyaniden das Ferrocyan nachzuweisen, kocht man sie mit Kali- oder Natronlauge, wobei meistens unlösliches Metallhydroxyd und Ferrocyanalkali entsteht. So liefert das Berlinerblau Ferrihydroxyd und Ferrocyanalkali:

Nachweis von Ferrocyan in unlösl. Ferrocyaniden

$$\begin{matrix} [Fe''(CN)_6]\!\equiv\!Fe \\ \\ [Fe''(CN)_6]\!\!\begin{matrix} \diagdown Fe \\ \diagdown\!\!\diagdown Fe \\ \diagdown Fe \end{matrix} \\ \\ [Fe''(CN)_6]\!\equiv\!Fe \end{matrix} + 12\,KOH = 4\,Fe(OH)_3 + 3\,[Fe''(CN)_6]K_4$$

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

Berlinerblau wird häufig zum Färben von Tapeten verwendet. Will man es darin nachweisen, so schneidet man 100 cm^2 der Tapete in kleine Stücke, kocht mit Kalilauge, filtriert und verfährt

Nachweis von Berlinerblau in Tapeten!

---

[1]) Hiebei wird stets SO_2 entwickelt, indem ein Teil des Ferrosulfates durch die Schwefelsäure zu Ferrisulfat oxydiert wird:

$$2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O + SO_2$$

mit dem Filtrat, wie oben geschildert. Nach einigen Stunden wird ein deutlicher Niederschlag von Berlinerblau am Boden des Glases zu erkennen sein.

Nicht alle unlöslichen Ferrocyanide scheiden bei der Behandlung mit Kalilauge das Metall als Hydroxyd ab. So gibt das braune Uranylferrocyanid unlösliches gelbes Kaliumuranat und lösliches Kaliumferrocyanid (s. S. 109).

Das unlösliche Ferrocyanzink löst sich in Alkalilaugen glatt auf, unter Bildung von Alkalizinkat und Ferrocyankalium:

$$[Fe''(CN)_6]Zn_2 + 8\,KOH = [Fe''(CN)_6]K_4 + 2\,Zn(OK)_2 + 4\,H_2O$$

Trennung d. Zn u. Ferrocyankal.

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

8. **Bleisalze** fällen weißes Bleiferrocyanid, unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

Nachweis von Cyanwasserstoff neben Ferrocyanwasserstoff.

Da die löslichen Ferrocyanide mit verdünnter kalter Schwefelsäure keine Blausäure entwickeln, was bei den löslichen Cyaniden geschieht, so können wir die Blausäure bei Anwesenheit der Ferrocyanwasserstoffsäure leicht nachweisen. Man bringt zu diesem Zwecke das Gemisch der festen Salze in eine kleine Porzellanschale, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, bedeckt mit einer zweiten Porzellanschale, deren innere Fläche mit gelbem Ammoniumsulfid benetzt ist und läßt 2—3 Minuten stehen.

Die flüchtige Blausäure erzeugt mit dem gelben Ammoniumsulfid an der oberen Schale Ammoniumrhodanid. Man säuert mit Salzsäure an und versetzt mit Ferrichlorid. Eine blutrote Färbung von Ferrirhodanid zeigt alsdann die Anwesenheit der Blausäure an.

Verhalten der Ferrocyanide beim Glühen.

Die Ferrocyanide geben beim Glühen Eisenkarbid, Cyanid und Stickstoff:

$$[(Fe(CN)_6]K_4 = 4\,KCN + FeC_2 + N_2$$
$$[Fe(CN)_6]Ag_4 = 4\,AgCN + FeC_2 + N_2$$

Das Silbercyanid zerfällt weiter in Metall und Dicyan:

$$2\,AgCN = Ag_2 + (CN)_2$$

Ferricyanwasserstoffsäure $[Fe'''(CN)_6]H_3$.

Der Ferricyanwasserstoff bildet braune, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Die Salze der Ferricyanwasserstoffsäure, die Ferricyanide, sind sehr beständig und werden durch Oxydation der entsprechenden Ferrocyanide erhalten. Das wichtigste derselben, das Kaliumferricyanid (rotes Blutlaugensalz) $[Fe(CN)_6]K_3$, erhält man durch Oxydation des Kaliumferrocyanids durch Chlor:

$$[Fe''(CN)_6] \begin{matrix} \equiv K_3 \\ = K \end{matrix} + Cl = KCl + [Fe'''(CN)_6]K_3$$

Statt Chlor kann Brom, Wasserstoffperoxyd, Bleiperoxyd etc. angewendet werden.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Ferricyanide der Alkalien und alkalischen Erden und das Ferrisalz der Ferricyanwasserstoffsäure sind löslich in Wasser, die übrigen sind sogar in verdünnten Säuren unlöslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

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

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

$$2\,[Fe'''(CN)_6]K_3 + 12\,H_2SO_4 + 12\,H_2O = Fe_2(SO_4)_3 + 3\,K_2SO_4 + 6\,(NH_4)_2SO_4 + 12\,CO$$

3. **Silbernitrat** erzeugt orangefarbenes Silberferricyanid:

$$[Fe'''(CN)_6]K_3 + 3\,AgNO_3 = 3\,KNO_3 + [Fe'''(CN)_6]Ag_3$$

löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.

4. **Baryumchlorid** erzeugt keine Fällung.

5. **Ferrosalze** erzeugen in neutralen und sauren Lösungen Turnbulls Blau, das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure (vgl. auch Seite 98):

$$2\,[Fe'''(CN)_6]K_3 + 3\,FeSO_4 = 3\,K_2SO_4 + [Fe'''(CN)_6]_2Fe''_3$$

6. **Ferrisalze** erzeugen keine Fällung, sondern eine braune Färbung.

7. **Cuprisalze** erzeugen grünes Ferricyanid:

$$2\,[Fe'''(CN)_6]K_3 + 3\,CuSO_4 = 3\,K_2SO_4 + [Fe'''(CN)_6]_2Cu_3$$

Verhalten der Ferricyanide in alkalischer Lösung. Die Ferricyanwasserstoffsäure ist in alkalischer Lösung ein starkes Oxydationsmittel und wird leicht zu Ferrocyankalium reduziert durch: Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff, schweflige Säure, Ferrohydroxyd, Manganhydroxyd, Bleioxyd, Oxalsäure, Stärke, Zucker, Zellulose (Papier) etc. Z. B.:

$$2\,[Fe'''(CN)_6]K_3 + K_2S = 2\,[Fe''(CN)_6]K_4 + S$$

$$2\,[Fe''(CN)_6]K_3 + 2\,KJ = 2\,[Fe''(CN)_6]K_4 + J_2$$

$$2\,[Fe'''(CN)_6]K_3 + K_2SO_3 + 2\,KOH = 2\,[Fe''(CN)_6]K_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$2\,[Fe'''(CN)_6]K_3 + PbO + 2\,KOH \rightleftarrows 2\,[Fe''(CN)_6]K_4 + PbO_2 + H_2O$$

$$[Fe'''(CN)_6]K_3 + Fe(OH)_2 + KOH =]Fe''(CN)_6]K_4 + Fe(OH)_3$$

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

$$12\,[Fe'''(CN)_6]K_3 + 16\,NH_3 = 9\,[Fe''(CN)_6]K_4 + 3\,[Fe''(CN)_6]\,(NH_4)_4 + 2\,N_2$$

Wegen der leichten Reduzierbarkeit der Ferricyanwasserstoffsäure ist es oft sehr schwer, manchmal unmöglich, ihre Anwesenheit zu erkennen, besonders wenn sie als unlösliches Salz vorkommt. Zersetzt man das unlösliche Turnbulls Blau mit Kalilauge, so erhält man ein Gemisch von Ferro- und Ferrihydroxyd und in Lösung befindet sich Ferrocyankalium, weil das entstandene Ferricyankalium einen Teil des Ferrohydroxydes zu Ferrihydroxyd oxydiert hat (s. S. 98).

Verhalten der Cyanide Hg Cyanide

Sehr wichtig ist das Verhalten der Cyanide beim Behandeln mit in Wasser aufgeschlemmtem, gelbem Quecksilberoxyd. Fast alle, sowohl die einfachen als die komplexen Verbindungen (ausgenommen das Kobalticyankalium), werden dabei vollständig zersetzt. Es bildet sich Merkuricyanid und Oxyde der vorhandenen Metalle, welche, wenn unlöslich, durch Filtration vom löslichen Merkuricyanid getrennt werden können; z. B. wird das Ferrocyankalium durch Quecksilberoxyd wie folgt zersetzt:

$$[Fe''(CN)_6]K_4 + 3\,HgO + 3\,H_2O = Fe(OH)_2 + 4\,KOH + 3\,Hg(CN)_2$$

Berlinerblau wie folgt:

$$[Fe''(CN)_6]_3Fe_4''' + 9\,HgO + 9\,H_2O = 3\,Fe(OH)_2 + 4\,Fe(OH)_3 + 9\,Hg(CN)_2$$

Diese Spaltungen der Cyanverbindungen durch Quecksilberoxyd finden in der quantitativen Analyse vielfache Anwendungen zur Trennung des Cyans von Metallen.

Verhalten der Ferricyanide beim Erhitzen.

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

$$2\,[Fe'''(CN)_6]K_3 = 2\,FeC_2 + 6\,KCN + 2\,N_2 + (CN)_2$$

Beim Erhitzen eines Ferricyanides im Glührohr entwickelt sich ein mit rötlicher Flamme brennbares Gas (Dicyan).

Schwefelcyanwasserstoffsäure (Rhodanwasserstoffsäure) HCNS.

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

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

$$KCN + S = KCNS$$

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

$$KCN + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2S + KCNS$$

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

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** (doppelt normale) reagiert nicht.

2. **Mäßig konzentrierte Schwefelsäure** ($5\,H_2SO_4 : 4\,H_2O$) zersetzt die Rhodanide unter Entwicklung von mit blauer Flamme brennbarem Kohlenoxysulfid:

$$KCNS + 2\,H_2SO_4 + H_2O = KHSO_4 + (NH_4)HSO_4 + COS$$

3. **Konzentrierte Schwefelsäure** wirkt äußerst heftig auf Rhodanide unter Entwicklung von stechend riechenden Dämpfen (COS — $HCOOH$ — CO_2 — SO_2) und Abscheidung von Schwefel.

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

$$KCNS + AgNO_3 = KNO_3 + AgCNS$$

unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

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

$$3\,KCNS + FeCl_3 = 3\,KCl + Fe(CNS)_3$$

löslich in Äther (s. S. 102).

6. **Merkurinitrat** fällt weißes Merkurirhodanid:

$$Hg(NO_3)_2 + 2\,KCNS = 2\,KNO_3 + Hg(CNS)_2$$

sehr schwer löslich in Wasser, leicht in überschüssigem Rhodankalium:

$$Hg(CNS)_2 + KCNS = [Hg(CNS)_3]K$$

Im trockenen Zustande erhitzt, bläht sich das Salz stark auf (Pharaoschlangen).

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

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

$$\begin{array}{l} Hg{-}NO_3 \\ | \\ Hg{-}NO_3 \end{array} + 3\,KCNS = 2\,KNO_3 + [Hg(CNS)_3]K + Hg$$

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

$$2\,[Hg(CNS)_3]K + 3\,Hg_2(NO_3)_2 = 2\,KNO_3 + 2\,Hg(NO_3)_2 + \\ + 3\,Hg_2(CNS)_2$$

Fügt man umgekehrt zu einer sehr verdünnten Merkuronitratlösung sehr verdünnte Kaliumrhodanidlösung, so gelingt es, direkt die weiße Fällung des Merkurorhodanids zu erhalten:

$$\begin{array}{l} Hg{-}NO_3 \\ | \\ Hg{-}NO_3 \end{array} + 2\,KCNS = 2\,KNO_3 + \begin{array}{l} Hg{-}CNS \\ | \\ Hg{-}CNS \end{array}$$

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

$$2\,CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O + 2\,KCNS = \\ = Cu_2(CNS)_2 + 2\,KHSO_4 + H_2SO_4$$

unlöslich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure.

10. Kobaltsalze. Versetzt man eine Alkalirhodanid enthaltende Lösung mit ein wenig Kobaltsalz und schüttelt mit einem Gemisch von gleichen Teilen Amylalkohol und Äther[1]) aus, so färbt sich der obenauf schwimmende Amylalkoholäther azurblau (vgl. Seite 135). Diese Reaktion ist analog der der Cyansäure (vgl. Seite 289).

Verhalten der Rhodanide beim Erhitzen.

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

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

$$4\begin{array}{l} Cu-SCN \\ | \\ Cu-SCN \end{array} = 4\,Cu_2S + 2\,CS_2 + 3\,(CN)_2 + N_2$$

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

Gruppe II.

Silbernitrat erzeugt eine in Salpetersäure lösliche Fällung.

Baryumchlorid erzeugt keine Fällung.

Salpetrige Säure HNO_2.

Quant. Volumetr. v. Pd. Gase mit Sauerstoff
Gasvolumen v. Stickoxyd
Gasvolumen v. NO_2 Gas ist $\frac{1}{2}$ NO

Vorkommen. Die salpetrige Säure kommt nicht frei in der Natur vor, sondern nur in Form ihrer Salze (Nitrite). Wir finden sie in der Luft als Ammoniumnitrit, dann in vielen Bodenarten und Wässern, besonders in solchen, die durch Ammoniak oder verwesende Stoffe verunreinigt sind.

[1]) Oder mit Amylalkohol allein.

Das Ammoniak wird unter Mitwirkung von Mikroorganismen (Monas nitrificans) zu salpetriger Säure oxydiert, die mit überschüssigem Ammoniak Ammonnitrit liefert.

Bildung der salpetrigen Säure und ihrer Salze.

Die salpetrige Säure entsteht durch mäßige Reduktion der Salpetersäure. Läßt man Zink kurze Zeit in der Kälte auf verdünnte Salpetersäure einwirken, so wird sie bald zu salpetriger Säure reduziert:

$$HNO_3 + H_2 = H_2O + HNO_2$$

aber die Reduktion kann leicht weiter gehen, indem niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs NO, N_2O, N_2 entstehen. Bei lang andauernder Wirkung des Zinks kann die Reduktion noch weiter gehen, unter Bildung von Hydroxylamin (NH_2OH) und Ammoniak.

Erhitzt man Salpetersäure vom sp. Gew. 1·3 mit arseniger Säure, Stärke etc., so erhält man ein Gemenge von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd, das sich beim Abkühlen auf — 21° C zu einer blauen Flüssigkeit, dem Anhydrid der salpetrigen Säure (N_2O_3), verdichtet.

Behandelt man das Anhydrid mit eiskaltem Wasser, so erhält man eine blaugrüne Flüssigkeit, welche salpetrige Säure und stets auch Salpetersäure enthält, weil sich das N_2O_3 mit Wasser zu salpetriger Säure, Salpetersäure und Stickoxyd umsetzt:

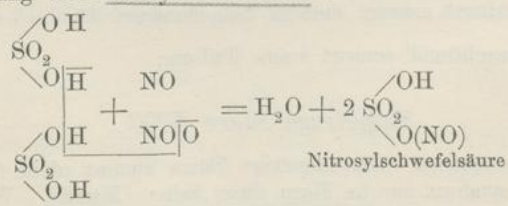
$$2\,N_2O_3 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 + 2\,NO$$

Nimmt die Temperatur zu, so geht auch die salpetrige Säure allmählich über in Salpetersäure:

$$3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$

Die reine salpetrige Säure ist also nicht bekannt.

Leitet man obiges Gemenge von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd in konzentrierte Schwefelsäure, so werden beide Gase glatt absorbiert unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure:



Die Auflösung der Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure pflegt man Nitrose zu nennen.

Läßt man die Nitrose zu kaltem Wasser fließen, so bilden sich Schwefelsäure und salpetrige Säure:

$$SO_2 \begin{matrix} /OH \\ \backslash OH(NO) \end{matrix} + HOH = HNO_2 + SO_2(OH)_2$$

Da die Nitrose sich unbegrenzt lange aufbewahren läßt, so ist dies eine sehr bequeme Methode, um sich zu jeder Zeit salpetrige Säure zu verschaffen.

Die Salze der salpetrigen Säure (Nitrite) sind weit beständiger als die freie Säure und werden erhalten durch Erhitzen von Nitraten:

$$2\,NaNO_3 = 2\,NaNO_2 + O_2$$

So bereitet, sind sie immer mit Nitrat und Oxyd verunreinigt.[1]) Will man sie ganz rein erhalten, so zersetzt man Silbernitrit mittels der berechneten Menge eines Metallchlorides:

$$AgNO_2 + NaCl = AgCl + NaNO_2$$

Durch Filtration wird das lösliche Nitrat vom unlöslichen Chlorsilber getrennt.

Löslichkeitsverhältnisse. Alle Nitrite sind in Wasser löslich, Silbernitrit und Kaliumkobaltinitrit nur schwer.

Reaktionen auf nassem Wege.

Da alle Nitrite löslich sind, so wird die salpetrige Säure nicht durch Fällungs-, sondern durch Farbenreaktionen nachgewiesen, die auf Oxydationen und Reduktionen beruhen.

Die salpetrige Säure wirkt bald oxydierend, bald reduzierend.

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

$$NaNO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_2$$
$$3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$
$$NO + O\ (\text{Luft}) = NO_2\ (\text{braunes Gas})$$

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

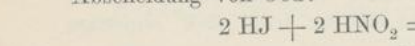
3. **Silbernitrat** fällt aus Nitritlösungen Silbernitrit in Form von feinen Kristallnadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind (300 Teile Wasser lösen 1 Teil Silbernitrit bei gewöhnlicher Temperatur). In siedendem Wasser ist das Silbernitrit bedeutend löslicher.

4. **Kobaltsalze** erzeugen mit überschüssigem Kaliumnitrit und Essigsäure eine gelbe kristallinische Fällung von Kaliumkobaltinitrit (vgl. Seite 135).

[1]) Erhitzt man aber die Nitrate mit Metallen, z. B. mit Blei, so findet die Reduktion zu Nitrit bei viel niedriger Temperatur statt, und zwar fast quantitativ.

5. **Indigolösung** wird durch salpetrige Säure in der Wärme entfärbt.

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

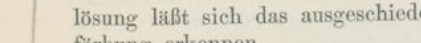


$$2\,HJ + 2\,HNO_2 = 2\,H_2O + 2\,NO + J_2$$

Versetzt man daher eine Jodkaliumlösung mit einem Nitrit und säuert mit Schwefelsäure oder Essigsäure [1]) an, so färbt sich die Lösung gelb infolge der Ausscheidung von Jod. Schüttelt man die Lösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, so färben sich diese rotviolett. Auch durch Zusatz von Stärkelösung läßt sich das ausgeschiedene Jod durch die entstehende Blaufärbung erkennen.

Diese äußerst empfindliche Reaktion, welche durch viele andere oxydierende Körper hervorgerufen wird, kann nur dann als Reagens auf salpetrige Säure gelten, wenn nachgewiesen ist, daß alle jene oxydierenden Körper abwesend sind.

7. **Ferrosalze** werden unter Entwicklung von Stickoxyd zu Ferrisalzen oxydiert:



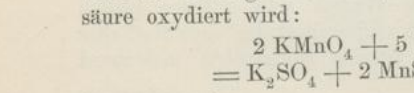
$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + 2\,HNO_2 = 2\,H_2O + 2\,NO + Fe_2(SO_4)_3$$

Das Stickoxyd löst sich in der Kälte in überschüssigem Ferrosalz unter Bildung von intensiv braunen Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung: $(FeSO_4)_x(NO)_y$.

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

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

8. **Kaliumpermanganat**. Fügt man zu einer sauren, warmen (ca. 40° C) Kaliumpermanganatlösung salpetrige Säure hinzu, so wird die Lösung entfärbt, indem die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert wird:



$$2\,KMnO_4 + 5\,HNO_2 + 3\,H_2SO_4 =$$
$$= K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,HNO_3 + 3\,H_2O$$

---

[1]) Bei Anwesenheit von viel Alkaliacetat findet auf Zusatz von Essigsäure keine Jodausscheidung statt, wohl aber auf Zusatz eines Tropfens einer starken Säure. Es ist dies ein schönes Beispiel für die Massenwirkung. Die Dissoziation der Essigsäure wird durch das Alkaliacetat (auch Ammonacetat) fast gänzlich zurückgedrängt, so daß nicht genügend H-Ionen vorhanden sind, um das Nitrit zu zersetzen, wohl aber genügend, um Lackmus deutlich zu röten. (Privatmitteilung von E. Bamberger.)

Bei dieser Reaktion wirkt die salpetrige Säure als Reduktionsmittel.

9. Nachweis von sehr geringen Mengen salpetriger Säure nach Peter Grieß. [1]) Wie wir anfangs erwähnten, findet sich häufig in Trinkwässern salpetrige Säure infolge der Oxydation von Ammoniak, das aus stickstoffhaltigen organischen Stoffen (Urin etc.) bei der Verwesung entsteht.

Um in Trinkwässern kleine Mengen salpetriger Säure nachzuweisen, genügen von obigen Reaktionen nur die Jodkalium-Stärkereaktion. Da in solchen Wässern aber oft Wasserstoffperoxyd und hie und da auch Ferrisalze in geringer Menge vorhanden sind, welche beide aus Jodkalium in saurer Lösung Jod ausscheiden, so könnte auch diese Reaktion leicht zu Irrtümern führen.

Wir benützen daher eine zuerst von Peter Grieß empfohlene Reaktion, die nur bei Anwesenheit von salpetriger Säure stattfindet. Sie gründet sich auf die Erzeugung von intensiv gefärbten Azofarbstoffen.

Peter Grieß benützte als Reagens das Phenylendiamin, wobei ein gelber Farbstoff (Bismarckbraun) entstand. In neuerer Zeit wendet man nach dem Vorschlag von Ilosvay v. Ilosva [2]) eine essigsaure Lösung von Sulfanilsäure und α-Naphthylamin an, die man nach Lunge [3]) vorteilhaft gemischt aufbewahrt.

Das Reagens wird wie folgt bereitet:

1. Man löst 0·5 *gr* Sulfanilsäure in 150 *ccm* verdünnter Essigsäure.

2. Man kocht 0·2 *gr* festes α-Naphthylamin mit 20 *ccm* Wasser, gießt die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab, versetzt sie mit 150 *ccm* verdünnter Essigsäure und gießt dann beide Lösungen zusammen.

Die gemischte Lösung hält sich gut, vorausgesetzt, daß salpetrige Säure ferngehalten wird. Sollte die Lösung sich doch rot färben, so schüttelt man sie mit Zinkstaub und filtriert.

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

10. Diphenylamin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wird durch salpetrige Säure intensiv blau gefärbt. Salpetersäure und andere oxydierende Substanzen wie Selensäure, Chlorsäure, Ferrichlorid etc. geben dieselbe Reaktion (vgl. Salpetersäure).

---

[1]) B. B. 12 (1879), S. 427.
[2]) Bull. chim. [3], 2, S. 317.
[3]) Zeitschrift für angew. Chemie, 1889, Heft 23.

11. Brucin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gibt nach G. Lunge und A. Lwoff,[1]) keine Rotfärbung mit Nitrose.

Trockenes, mehrmals umkristallisiertes Silbernitrit mit einem Silbergehalt von 70·05% (Theorie = 70·09) gab, mit Brucinreagens (vgl. Seite 329) in Kohlensäureatmosphäre übergossen, eine schwache, aber immerhin deutliche Salpetersäurereaktion, weil das Silbernitrit jedenfalls noch meßbare Spuren Silbernitrat enthielt. Als aber 15 *mgr* desselben Silbernitrites in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge NaCl versetzt und auf ein Liter verdünnt wurden, entstand eine Natriumnitritlösung, wovon 1 *ccm* tropfenweise, unter beständigem Umrühren, zu ca. 4 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure gesetzt, eine Nitrose lieferte, welche mit einem Tropfen Brucinreagens keine Spur von Rotfärbung zeigte. Setzte man aber dieser Lösung eine Spur Salpetersäure zu, so trat deutliche Rotfärbung ein.

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

Über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Ammonsalzen und Harnstoff vergleiche Seite 330.

Schwefelwasserstoffsäure H_2S.

Vorkommen und Bildung. Der Schwefelwasserstoff findet sich in vulkanischen Gegenden, in vielen Mineralquellen (in den sogenannten Schwefelwässern) und überhaupt immer dort, wo schwefelhaltige Substanzen in Fäulnis übergehen oder mit faulenden Substanzen in Berührung kommen. Sulfate gehen sehr leicht und rasch in Sulfide über, durch die Mitwirkung von in der Luft vorkommenden Mikroorganismen, und daher kommt es, daß z. B. viele sulfathaltigen Mineralwässer nach sehr kurzer Zeit nach Schwefelwasserstoff riechen, wenn man sie auch nur kurze Zeit in einer Flasche verkorkt hält. Sterilisiert man sowohl die Flaschen als auch die Korke, so hält sich ein Sulfatwasser unbegrenzt lange. Die Entstehung des Schwefelwasserstoffs aus Sulfaten geschieht wie folgt:

Durch den Kohlenstoff (Staub etc.) werden die Sulfate zunächst zu Sulfiden reduziert:

$$Na_2SO_4 + C_2 = 2\ CO_2 + Na_2S$$

die dann durch die Kohlensäure zersetzt werden:

$$Na_2S + H_2CO_3 = Na_2CO_3 + H_2S$$

Wie sich der Schwefelwasserstoff aus Natriumsulfat bei Anwesenheit von organischen Substanzen in der Flasche bildet, so bildet er sich in der Natur in den Mineralquellen.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1894, Heft 12.

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

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas, das von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur absorbiert wird (1 Volum Wasser löst sein 2—3faches Volum an Schwefelwasserstoff). Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer gegen Lackmus (auf Methylorange ist sie fast ohne Wirkung) und trübt sich nach und nach an der Luft, indem der Schwefelwasserstoff durch den Luftsauerstoff oxydiert wird:

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + S_2$$

Schwefelwasserstoff verbrennt an der Luft mit bläulicher Flamme zu Wasser und Schwefeldioxyd.

$$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,H_2O + 2\,SO_2$$

Die Salze der Schwefelwasserstoffsäure heißen Sulfide.

Löslichkeitsverhältnisse der Sulfide. Die Sulfide der Alkalien sind leicht löslich in Wasser, ebenso die Hydro- und Polysulfide der alkalischen Erden. Die Monosulfide der alkalischen Erden, besonders das Calciumsulfid (CaS) sind sehr schwer löslich in Wasser, gehen aber, in Berührung mit Wasser, allmählich in lösliche Hydrosulfide über:

$$2\,CaS + 2\,H_2O = Ca\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + Ca\begin{matrix}-SH\\-SH\end{matrix}$$

Die übrigen Sulfide sind in Wasser unlöslich. Von letzteren werden FeS, MnS und ZnS durch verdünnte Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, andere erfordern konzentrierte Salzsäure wie Sb_2S_3, SnS_2, PbS, NiS, CoS, CdS; die übrigen sind in konzentrierter Salzsäure unlöslich, lösen sich aber alle in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel.

Reaktionen auf nassem Wege.

Die freie Schwefelwasserstoffsäure ist, wie bereits erwähnt, eine sehr schwache Säure, noch schwächer als die Kohlensäure. Sie ist daher in wässeriger Lösung nur sehr wenig elektrolytisch dissoziiert, und zwar in H- und SH-Ionen:

$$H_2S \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{SH}$$

Die neutralen Salze (R_2S) zerfallen in wässeriger Lösung zunächst in Metall- und Schwefelionen

$$R_2S \rightleftarrows \overset{+}{R} + \overset{+}{R} + \overset{--}{S}$$

aber unter dem Einfluß des Wassers geht das zweiwertige Schwefelion über in das einwertige $\overline{HS}$-Ion:

$$\overset{+\,+\,-\,-}{R_2S} + HOH \rightleftarrows \overset{+\,-}{RSH} + \overset{+\,-}{ROH}$$

doch sind daneben eine gewisse Zahl von zweiwertigen S-Ionen vorhanden, und zwar in konzentrierten Lösungen mehr als in verdünnten.

Da nun in wässerigen Sulfidlösungen sowohl SH- als auch S-Ionen vorhanden sind, in Lösungen der freien Säure aber nur SH-Ionen, so werden erstere in manchen Reaktionen sich anders verhalten müssen als letztere.

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

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

$$Na_2S + 2\ H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\ H_2O + SO_2 + S$$

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

$$2\ H_2SO_4 + S = 2\ H_2O + 3\ SO_2$$

3. **Silbernitrat** erzeugt sowohl in Lösungen von Schwefelwasserstoff, als auch in solchen von Sulfiden, eine schwarze Fällung von Schwefelsilber:

$$2\ AgNO_3 + H_2S = 2\ HNO_3 + Ag_2S$$

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

4. **Baryumchlorid** erzeugt keine Fällung.

5. **Bleisalze** (am besten in überschüssigem Alkali gelöst) erzeugen eine schwarze Fällung von Bleisulfid. Alle durch Salzsäure zersetzbaren Sulfide entwickeln Schwefelwasserstoff, die unlöslichen Sulfide (Pyrit, Arsensulfid, Quecksilbersulfid etc.) nur bei Gegenwart von naszierendem Wasserstoff, was wie folgt konstatiert wird: In ein Reagensglas bringt man feingranuliertes Zinn, fügt die Substanz hinzu, bedeckt mit noch mehr Zinn, übergießt mit konzentrierter Salzsäure, erwärmt und prüft das entweichende Gas mit Bleipapier. Die geringsten Mengen eines Sulfides lassen sich durch Schwärzung des Bleipapiers mit Sicherheit erkennen.

6. **Nitroprussidnatrium** ($[Fe(CN)_5NO]Na_2 + 2\ H_2O$) wird durch S-Ionen schön rotviolett gefärbt, nicht aber durch SH-Ionen.

Methylenblau: $(CH_3)_2N\,C_6H_4 < {}^{S}_{N} > C_6H_3 : N(CH_3)_2\,Cl$

Schwefelwasserstoffwasser gibt daher für sich die Reaktion nicht, wohl aber auf Zusatz von Natronlauge. Diese Reaktion ist sehr empfindlich, jedoch nicht so wie diejenige mit alkalischer Bleilösung.

7. **Methylenblau.** Diese von Emil Fischer[1]) empfohlene Reaktion ist die empfindlichste aller Schwefelwasserstoffreaktionen. Sie eignet sich vorzüglich, um Spuren von Schwefelwasserstoff in Mineralwässern nachzuweisen, wenn alle anderen Reaktionen versagen. Methylenblau-Derivat d. Phenthiazins.

Die auf Schwefelwasserstoff zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit $^1/_{10}$ ihres Volums an konzentrierter Salzsäure, fügt eine schwache Messerspitze voll p-Amidodimethylanilinsulfat hinzu (NH_2-C_6H_4-$N(CH_3)_2$, SO_4H_2), rührt um bis zur Lösung und setzt dann 1 bis 2 Tropfen einer verdünnten Ferrichloridlösung zu. (Dimethylparaphenylendiamin mit H_2S + $FeCl_3$ (Schwefelwasserstoffhaltig, Wolfsberg-Haut) sehr violett.)

Bei Anwesenheit von nur 0·0000182 *gr* Schwefelwasserstoff im Liter konnte nach halbstündigem Stehen die Blaufärbung deutlich wahrgenommen werden, während Bleisalze und Nitroprussidnatrium keine Reaktion gaben.

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

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

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

$$NiS + 2\,NaOH = H_2O + NiO + Na_2S$$

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

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

$$Ag_2 + H_2S + O\,(\text{Luft}) = H_2O + Ag_2S$$
$$Ag_2 + Na_2S + H_2O + O\,(\text{Luft}) = 2\,NaOH + Ag_2S$$

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

---

[1]) B. B, 16. 2234.

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

Verhalten der Sulfide beim Erhitzen.

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

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

Der Nachweis von Schwefel in Nichtelektrolyten geschieht meistens durch Erhitzen der Substanz im Glasrohr mit metallischem Natrium (vgl. Seite 267) und Prüfen des wässerigen Auszugs der Schmelze mittels Nitroprussidnatrium (vgl. Seite 283) oder man säuert den Glührückstand mit verdünnter Salzsäure an und prüft das entweichende Gas mittels Bleipapier auf Schwefelwasserstoff.

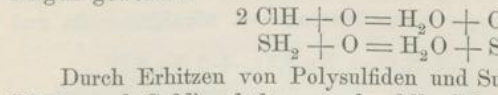
Sehr sicher ist folgender Nachweis des Schwefels. Man führt denselben in Schwefelsäure über, deren Anwesenheit man mittels Bariumchlorid in saurer Lösung konstatiert (vgl. Seite 335). Die Überführung des Schwefels geschieht am sichersten nach der Methode von Carius durch Erhitzen der Probe mit konzentrierter Salpetersäure unter Druck im Rohr (vgl. Bd. II, 4. Aufl., Seite 277); oder aber, bei schwerflüchtigen, schwefelarmen Substanzen, durch Schmelzen mit Natriumperoxyd im Nickeltiegel. Da aber häufig diese Oxydation explosionsartig erfolgt, so wendet man das Natriumperoxyd nicht in reinem Zustande an, sondern vermischt mit Natrium-Kaliumkarbonat, wodurch die Verbrennung weniger heftig, aber doch vollständig vor sich geht. Man mischt 1 Teil der Substanz (0·1—5 *gr* je nach dem Schwefelgehalt) mit 10 Teilen Natrium-Kaliumkarbonat und 3 Teilen Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel, der von einer durchlochten, schiefgestellten Asbestscheibe[1]) getragen wird, 5—10 Minuten. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze im Wasser, säuert mit Salzsäure an und prüft mit Bariumchlorid auf Schwefelsäure.

Schwefel S.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich in der Natur in vulkanischen Gegenden, so auf Sizilien bei Girgenti, in Form von rhombischen Pyramiden; dann in der Nähe von Schwefelwässern, infolge der Oxydation des entweichenden Schwefelwasserstoffes.

[1]) Um die schwefelhaltigen Flammgase fern zu halten.

Bildung und Eigenschaften. Wie die Halogene, so wird auch der Schwefel durch Oxydation seiner Wasserstoffverbindungen gewonnen:



$$2\,ClH + O = H_2O + Cl_2$$
$$SH_2 + O = H_2O + S$$

Durch Erhitzen von Polysulfiden und Sulfiden der edlen Metalle (Platin und Gold) erhält man ebenfalls Schwefel.

Der Schwefel kommt in drei allotropischen Modifikationen vor:

1. als rhombischer Schwefel, vom Schmelzpunkte 114° C, wenn er sich aus Lösungen abscheidet;

2. als monosymmetrischer Schwefel, vom Schmelzpunkte 120° C, beim Erstarren von geschmolzenem Schwefel;

3. als amorpher Schwefel, wenn der auf 250° C erhitzte dickflüssige Schwefel oder der bei noch höherer Temperatur dünnflüssig gewordene Schwefel rasch abgekühlt wird.

Der monosymmetrische Schwefel geht bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in den rhombischen, oktaedrischen über [1]), also die unsymmetrischere Form in die symmetrischere. Dies ist eine allgemeine Erscheinung:

Kommt ein Körper in zwei oder mehreren Kristallformen vor, so ist in der Regel die symmetrischere Form die beständigere und die unsymmetrischere hat die Tendenz, in die symmetrischere überzugehen. Ich erinnere an den durch bloße Berührung bewirkten Übergang des unsymmetrischeren, rhombischen, gelben Quecksilberjodids in das symmetrischere, tetragonale rote Quecksilberjodid (vgl. S. 153); ferner an den Übergang des rhombischen Calciumkarbonates (Aragonit) in die hexagonale Verbindung (Calcit).[2])

Die beiden kristallinischen Modifikationen des Schwefels lösen sich leicht in Schwefelkohlenstoff auf, und man erhält beim Verdunsten der Lösung den Schwefel stets in Oktaedern. Der amorphe Schwefel löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff.

Die im Handel vorkommenden Schwefelblumen bestehen aus kristallinischem und amorphem Schwefel und lösen sich daher nicht vollständig in Schwefelkohlenstoff auf.

An der Luft verbrennt der Schwefel mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen, wie Platin, Eisenoxyd, Chromoxyd auch zu Schwefeltrioxyd, weshalb die Kiesofengase stets Schwefeltrioxyd neben Schwefeldioxyd enthalten.

Auch auf nassem Wege läßt sich der Schwefel leicht in Schwefelsäure überführen, nämlich durch Erwärmen im Wasserbade mit

[1]) Vergl. Ostwald, Grundlinien, S. 263 (Enantiotropie).

[2]) Vergl. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, S. 113. Ferner Ostwald, Grundlinien, S. 522 (Monotropie).

rauchender Salpetersäure, Königswasser, Salzsäure und Kaliumchlorat, Salzsäure und Brom etc.

In Wasser ist der Schwefel unlöslich, löslich in heißer Kali- oder Natronlauge unter Bildung von Alkalithiosulfat und Sulfid:

$$6\,NaOH + 4\,S = 3\,H_2O + Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2S$$ [1])

Die Reaktion ist vollkommen analog der Bildung von Hypochlorit und Chlorid bei der Einwirkung von Chlor auf verdünnte kalte Laugen:

$$2\,NaOH + 2\,Cl = H_2O + NaOCl + NaCl$$

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

$$Na_2S + S = Na_2S_2$$
$$Na_2S + 4\,S = Na_2S_5$$

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

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Punkt: Titrimetr.

Essigsäure CH_3COOH.

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

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

Die wasserfreie Essigsäure (auch Eisessig genannt) erstarrt unterhalb $+16^0$ C zu farblosen glänzenden Blättchen. Sie riecht stechend, ähnlich dem Schwefeldioxyd und ist mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Siedepunkt $= 118^0$ C.

Die wässerige Lösung reagiert sauer. Die Essigsäure ist eine schwache einbasische Säure; ihre Salze, Acetate genannt, sind meist in Wasser löslich. Schwer löslich in Wasser ist das Silbersalz.

Die wichtigsten Salze des Handels sind das Natriumacetat und das Bleiacetat (Bleizucker) $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\,H_2O$.

Das neutrale Bleiacetat löst Bleioxyd unter Bildung von basischen Salzen:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + PbO + H_2O = 2\,Pb\begin{matrix} -OH \\ -C_2H_3O_2 \end{matrix}$$ (einfach basisches Salz)

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\,PbO = \begin{matrix} C_2H_3O_2 - Pb - O \\ C_2H_3O_2 - Pb - O \end{matrix}\Big\rangle Pb$$ [2])

(zweifach basisches Salz)

---

[1]) Das Na_2S geht durch weitere Einwirkung von Schwefel in höher geschwefelte Verbindungen über: Na_2S_5 etc.

[2]) Die löslichen basischen Bleiacetate, ebenso das neutrale Bleiacetat, werden aus ihren wässerigen Lösungen durch Kohlensäure als Karbonat ge-

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumacetat:

1. **Verdünnte Schwefelsäure** setzt die Essigsäure aus ihren Salzen frei; sie verflüchtigt sich leicht und wird am Geruch erkannt.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** setzt die Essigsäure ebenfalls in Freiheit. Fügt man gleichzeitig etwas Alkohol hinzu und erwärmt, so bildet sich Essigäther:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{\begin{array}{c}CH_3\\|\\COOH\end{array}} + \underset{\text{Alkohol}}{HOC_2H_5} \rightleftarrows H_2O + \underset{\text{Essigäther}}{\begin{array}{c}CH_3\\|\\COO(C_2H_5)\end{array}}$$

leicht an dem angenehmen, obstartigen Geruch zu erkennen.

3. **Silbernitrat** erzeugt in mäßig konzentrierten Acetatlösungen eine weiße kristallinische Fällung von Silberacetat. (100 Teile Wasser 20° C lösen 1·04 Teile und bei 80° C 2·52 Teile Silberacetat.)

4. **Ferrichlorid** färbt neutrale Acetatlösungen dunkelbraun; und durch Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich alles Eisen als basisches Acetat ab (vgl. Seite 101).

Reaktionen auf trockenem Wege.

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

Alkaliacetate zerfallen in Karbonat und Aceton:

$$\begin{array}{c}CH_3\\|\\C=O\\-ONa\\-ONa\\C=O\\|\\CH_3\end{array} = Na_2CO_3 + \underset{\text{Aceton}}{\begin{array}{c}CH_3\\|\\C=O\\|\\CH_3\end{array}}$$

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

---

fällt und daher kommt es, daß man, beim Lösen dieser Salze in destilliertem Wasser, fast immer trübe Lösungen erhält, weil das destillierte Wasser sehr häufig kohlensäurehaltig ist. Fügt man einige Tropfen Essigsäure zu der trüben Lösung, so löst sich der Niederschlag sofort auf, und die Lösung wird klar.

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

$$4\left|\begin{matrix}CH_3\\ \\ COONa\end{matrix}\right. + As_2O_3 = 2\,Na_2CO_3 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>As-O-As<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 2\,CO_2$$

Kakodyloxyd

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

Cyansäure HCNO.

Diese höchst unbeständige Säure erhält man durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure $(HCNO)_3$ als farblose, äußerst stechend riechende Flüssigkeit, die in wässeriger Lösung sofort in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:

$$CNOH + H_2O = CO_2 + NH_3$$

und diese vereinigen sich unter Bildung von Monoammoniumkarbonat:

$$CO_2 + NH_3 + H_2O = (NH_4)HCO_3$$

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

Durch bloßes Schmelzen von Cyankalium an der Luft entstehen schon meßbare Mengen von Kaliumcyanat. Wird aber das Cyankalium mit oxydierenden oder leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen erhitzt, so gelingt es leicht, die Gesamtmenge des Cyankaliums in Cyanat überzuführen, Die Cyanate der Alkalien sind in trockenem Zustande recht beständig, zerfließen aber an der Luft und gehen, unter Mitwirkung des Wassers, allmählich in Monoalkalikarbonat und Ammoniak über:

$$CNOK + 2\,H_2O = KHCO_3 + NH_3$$

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

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine frisch bereitete kalte Lösung von Kaliumcyanat.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** setzt die Cyansäure sofort in Freiheit; diese zerfällt aber, wie oben angegeben, sofort in Kohlen-

säure und Ammoniak. Es findet daher eine starke Kohlendioxydentwicklung statt. Das entweichende Kohlendioxyd reißt stets kleine Mengen unzersetzter Cyansäure mit sich, erkennbar an dem äußerst stechenden Geruch. Nach der Zersetzung enthält die Lösung Ammonsulfat, erkennbar daran, daß sich beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak entwickelt.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** verhält sich ähnlich.

3. **Silbernitrat** erzeugt eine weiße käsige Fällung von Silbercyanat:

$$CNOK + AgNO_3 = KNO_3 + CNOAg$$

löslich in Ammoniak und Salpetersäure. (Unterschied von Cyansilber.)

4. **Baryumchlorid** erzeugt keine Fällung.

5. **Kobaltacetat** wird durch Kaliumcyanatlösungen lasurblau gefärbt. Es bildet sich hiebei das von Blomstrand entdeckte Kobaltokaliumcyanat $[Co(CNO)_4]K_2$ [1]), das in dunkelazurblauen tetragonalen Kristallen erhalten werden kann.

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

$$[Co(CNO)_4]K_2 \rightleftarrows Co(CNO)_2 + 2\,KCNO$$

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

Fast jedes käufliche Cyankalium ist cyanathaltig.

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

Man verfährt hiebei nach E. A. Schneider [2]) wie folgt:

Man löst ca. 3—5 *gr* des zu prüfenden Cyankaliums in 30 bezw. 50 *ccm* kalten Wassers und leitet 1—1½ Stunden Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit; die Blausäure wird vertrieben, es entsteht Monokaliumkarbonat:

$$KCN + H_2CO_3 = HCN + KHCO_3$$

Das Kaliumcyanat wird nicht merklich angegriffen.

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

---

[1]) Journal für praktische Chemie [2], 3, 206.
[2]) B. B. 1895, S. 1540.

Enthält das angewandte Cyankalium 0·5% Kaliumcyanat, so ist die Blaufärbung deutlich zu erkennen.[1])

Unterphosphorige Säure $P\begin{cases}=O\\-H\\-H\\-OH\end{cases}$

Die einbasische, unterphosphorige Säure wird erhalten durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure oder des Calciumsalzes mit Oxalsäure, die Salze der unterphosphorigen Säure durch Kochen von Phosphor mit Barytwasser, Kalkwasser oder Kalilauge, wobei Phosphorwasserstoff entwickelt wird:

$$2\,P_4 + 3\,Ba(OH)_2 + 6\,H_2O = 3\,(PH_2O_2)_2Ba + 2\,PH_3$$
$$P_4 + 3\,KOH + 3\,H_2O = 3\,PH_2O_2K + PH_3$$

Löslichkeitsverhältnisse. Alle Hypophosphite sind in Wasser löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure.** Keine Reaktion.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** reagiert nur in der Wärme, dabei wird sie zu schwefliger Säure reduziert. (Geruch nach brennendem Schwefel.)

3. **Silbernitrat** wird zu metallischem Silber reduziert, bald mit, bald ohne Wasserstoffentwicklung, je nach der Menge der aufeinander wirkenden Stoffe:

$$2PH_2O_2Na + 2\,AgNO_3 + 4\,H_2O = 2H_3PO_4 + 2NaNO_3 + Ag_2 + 3H_2$$
$$PH_2O_2Na + 4AgNO_3 + 2H_2O = H_3PO_4 + NaNO_3 + 2Ag_2 + 3HNO_3$$

4. **Baryumchlorid** gibt keine Fällung.

5. **Kupfer-**[2]), **Quecksilber** und **Goldsalze** werden zu Metall reduziert.

6. **Konzentrierte Kalilauge.** Durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge werden die Hypophosphite unter Wasserstoffentwicklung zu Phosphorsäure oxydiert:

$$PH_2O_2K + 2\,KOH = K_3PO_4 + 2\,H_2$$

7. **Naszierender Wasserstoff** (Zink und verdünnte Schwefelsäure) reduziert die unterphosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff (siehe phosphorige Säure).

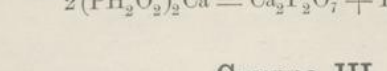
---

[1]) Versuche, die in diesem Laboratorium von P. Rieder ausgeführt wurden, bestätigten Schneiders Angaben. Zu bemerken ist, daß die Rhodanate der Alkalien dieselbe Reaktion geben (vgl. Seite 135 und 275).

[2]) Bei Kupfer kann die Reduktion bis zu Kupferwasserstoff gehen. Vgl. Würtz, Compt. vend. 18, S. 102.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Glühen erhält man Phosphat und Phosphorwasserstoff:



$$2\,H_2PO_2H = H_3PO_4 + PH_3$$
$$4\,PH_2O_2Na = Na_4P_2O_7 + H_2O + 2\,PH_3$$
$$2\,(PH_2O_2)_2Ca = Ca_2P_2O_7 + H_2O + 2\,PH_3$$

Gruppe III.

Silbernitrat erzeugt weiße, in Salpetersäure lösliche Fällungen.

Baryumchlorid ebenso.

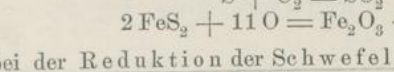
Quantit. Nachweis $BaSO_4$ kann vorzüglich der Niederschlag durch Lösung, Zusatz von H_2SO_4, HCl, HNO_3 etc. zu Bestimmung und Wägung, der Bestimmung mit 1/10 n Lösung

Schweflige Säure H_2SO_3.

Vorkommen und Bildung. Schwefeldioxyd, das Anhydrid der schwefligen Säure (SO_2) findet sich in den Exhalationen tätiger Vulkane; es entsteht durch Verbrennung von Schwefel oder Sulfiden an der Luft:

$$S + O_2 = SO_2$$
$$2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$$

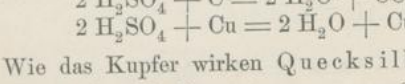
oder bei der Reduktion der Schwefelsäure durch Erhitzen mit Schwefel, Sulfiden, Kohle, organischen Substanzen und Metallen:



$$2\,H_2SO_4 + S = 2\,H_2O + 3\,SO_2$$
$$2\,H_2SO_4 + C = 2\,H_2O + CO_2 + 2\,SO_2$$
$$2\,H_2SO_4 + Cu = 2\,H_2O + CuSO_4 + SO_2$$

Wie das Kupfer wirken Quecksilber, Silber, Zinn etc.

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



$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2$$
$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + S + H_2O + SO_2$$

Zur Darstellung von Schwefeldioxyd im Laboratorium geht man am besten von der käuflichen konzentrierten Natriumbisulfitlösung aus. Man bringt diese in einen Kolben mit doppeltdurchbohrtem Pfropfen; durch die eine Bohrung geht das Rohr eines mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Scheidetrichters, durch die andere die Gasentbindungsröhre. Läßt man die Schwefelsäure tropfenweise zu der Bisulfitlösung fließen, so erhält man (ohne zu erwärmen) einen regelmäßigen Strom von Schwefeldioxyd.

Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas von stechendem Geruche (nach brennendem Schwefel), leicht löslich in Wasser und Alkohol: 1 Vol. Wasser von 15° C löst 43·56 Vol. SO_2 und 1 Vol. Alkohol von 15° C löst 116 Vol. SO_2.

Die wässerige Lösung enthält die schweflige Säure H_2SO_3. Versucht man aber daraus die Säure zu isolieren, so zerfällt sie stets in Wasser und Schwefeldioxyd. Wir kennen daher die freie Säure nur in wässeriger Lösung, Durch Neutralisation dieser mit Alkalihydroxyden oder Karbonaten erhält man die verhältnismäßig beständigen Salze der schwefligen Säure, die Sulfite. In Lösung gehen die Sulfite allmählich durch Oxydation in Sulfat über.

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

Reaktionen auf nassem Wege.

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

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

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

$$Na_2SO_3 + 2\,AgNO_3 = 2\,NaNO_3 + Ag_2SO_3$$

löslich im Überschuß des Alkalisulfites unter Bildung von Silbernatriumsulfit:

$$Ag_2SO_3 + Na_2SO_3 = 2\,NaAgSO_3$$

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

$$\begin{array}{l} Ag\diagdown \\ \left|\begin{array}{l} Na\diagdown SO_3 \\ Na \end{array}\right. \\ Ag\diagdown SO_2\,|\underline{O} \end{array} = Na_2SO_4 + SO_2 + 2Ag$$

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

$$\begin{array}{l} |Ag_2SO_3 \\ Ag_2SO_2\,|\underline{O} \end{array} = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2Ag$$

Auch in Ammoniak und Salpetersäure löst sich das Silbersulfit.

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

$$Na_2SO_3 + BaCl_2 = 2\,NaCl + BaSO_3$$

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

$$H_2SO_3 + BaCl_2 + H_2O + Cl_2 = 4\,HCl + BaSO_4$$

5. **Strontium-** und **Calciumsalze** verhalten sich ähnlich.

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

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

$$CaSO_3 + H_2SO_3 = CaH_2(SO_3)_2$$

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

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

Löslichkeit der Sulfite der alkalischen Erden in Wasser:[1])

1 T.	Calciumsulfit	löst sich in	800	T.	Wasser	bei	18°	C
1 „	Strontiumsulfit	„ „ „	30.000	„	„	„	„	„
1 „	Baryumsulfit	„ „ „	46.000	„	„	„	„	„

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

6. **Bleisalze** fällen weißes Bleisulfit, löslich in kalter verdünnter Salpetersäure; durch Kochen fällt Bleisulfat aus.

---

[1]) W. Autenrieth und A. Windaus; Zeitschr. f. anal. Ch. 1898, 295.

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

Die schweflige Säure ist ein starkes Reduktionsmittel:

8. **Jodlösungen** werden durch die schweflige Säure entfärbt:

$$H_2SO_3 + H_2O + J_2 \rightleftarrows 2\,HJ + H_2SO_4$$

9. **Saure Kaliumpermanganatlösungen** werden ebenfalls entfärbt und es bilden sich dabei Schwefelsäure und Dithionsäure in wechselnden Mengen, die von der Konzentration und Temperatur abhängig sind.

Die Reaktion kann unter gewissen Bedingungen nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,KMnO_4 + 2\,H_2O + 6\,SO_2 = 2\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + \underset{\text{Dithionsäure}}{H_2S_2O_6}$$

Sie kann sich aber auch in anderen Verhältnissen abspielen; es gelingt jedoch nie, die schweflige Säure glatt zu Schwefelsäure zu oxydieren. Daher läßt sich auch die schweflige Säure nicht quantitativ mit saurer Permanganatlösung bestimmen.

10. **Chromsäure** wird leicht zu grünem Chromisalz reduziert:

$$2\,CrO_3 + 3\,SO_2 = 3\,SO_3 + Cr_2O_3 = [Cr_2(SO_4)_3]$$

11. **Merkurichlorid** wird durch freie schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert; durch Kochen entsteht weißes Merkurochlorid:

$$2\,HgCl_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2\,HCl + H_2SO_4 + Hg_2Cl_2$$

und durch mehr schweflige Säure wird das Merkurosalz weiter zu grauem Metall reduziert.

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

13. **Goldlösungen** werden ebenfalls zu Metall reduziert.

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

Reaktionen auf trockenem Wege.

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

$$\begin{array}{l|l} & Na_2SO_3 \\ & Na_2SO_3 \\ & Na_2SO_3 \\ \hline Na_2S & O \\ & O \\ & O \end{array} = 3\,Na_2SO_4 + Na_2S$$

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

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

$$CaSO_3 = CaO + SO_2$$
$$2\,Ag_2SO_3 = 2\,Ag_2 + 2\,SO_2 + O_2$$

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

$$2\,Na_2SO_3 + 3\,C = 3\,CO_2 + 2\,Na_2S$$
$$\text{und } Na_2S + Ag_2 + H_2O + O\,^{1)} = 2\,NaOH + Ag_2S$$

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

Kohlensäure $C = O$ (OH, OH)

Ebensowenig wie die reine schweflige Säure, ist die reine Kohlensäure (H_2CO_3) bekannt. Sie ist nur in wässeriger Lösung existenzfähig und zerfällt beim Kochen der Lösung in Wasser und das Anhydrid, das als Gas entweicht. Das Anhydrid (CO_2), das Verbrennungsprodukt der Kohle und kohlenstoffhaltiger Verbindungen, kommt sehr verbreitet in der Natur vor. Es findet sich in der atmosphärischen Luft in kleinen Mengen, [2]) in enormer Menge

---

[1]) Luftsauerstoff.

[2]) Die reine atmosphärische Luft enthält 0·35—0·40‰ Kohlendioxyd. In bewohnten Räumen steigt der Kohlensäuregehalt, infolge der Atmung und sonstiger Verbrennungsprozesse, manchmal ganz bedeutend. Bei einem Gehalt

in vulkanischen Gegenden, den Erdspalten entströmend. Solche Kohlendioxyd liefernde Gasquellen („Mofetten") finden sich in der Umgebung des Laacher Sees, in der Hundsgrotte bei Neapel, bei Sondra in Thüringen, bei Tarasp-Schuls im Engadin etc. Außerdem findet sich das Kohlendioxyd in zahllosen Mineralquellen, ferner im flüssigen Zustande in vielen quarzhaltigen, besonders älteren Gesteinen, im Quarz eingeschlossen, auch in anderen Mineralien, so in manchen Feldspaten, Augiten etc. Als Karbonat kommt die Kohlensäure in enormer Menge in der Natur vor als Kalkstein, Marmor, Aragonit, Dolomit etc. Das Kohlendioxyd ist ein farb- und geruchloses, schwach säuerlich schmeckendes Gas vom spez. Gew. 1·52; es ist also $1^1/_2$mal schwerer als die Luft und kann infolgedessen von einem Gefäß in das andere gegossen werden. Von Wasser wird es verhältnismäßig leicht gelöst; 1 Volum Wasser löst bei 0° fast sein doppeltes (1·80), bei gewöhnlicher Temperatur sein gleiches Volum. Kohlendioxyd unterhält die Verbrennung nicht; eine brennende Kerze erlischt in Luft mit 8—10% CO_2.

In wässeriger Lösung reagiert die Kohlensäure schwach sauer, ihre Leitfähigkeit ist außerordentlich gering, weil sie nur sehr wenig elektrolytisch dissoziiert ist; sie zerfällt nicht in CO_3- und H-Ionen, sondern nach der Gleichung:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{HCO_3}$$

in H- und einwertige HCO_3-Ionen und dies nur zu sehr kleinem Teile, so daß durch Vermehrung der Konzentration der H-Ionen (durch Zusatz einer starken Säure) die Dissoziation der Kohlensäure fast ganz zurückgedrängt wird. Tritt hiebei eine Übersättigung der Lösung an H_2CO_3 ein, so zerfällt die überschüssige Kohlensäure in Wasser und Kohlendioxyd, welch letzteres entweicht.

Die Salze der Kohlensäure, die Karbonate, bilden sich:

1. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in Lösungen von Metallhydroxyden:

$$2\,NaOH + CO_2 = H_2O + Na_2CO_3$$
$$Ba(OH)_2 + CO_2 = H_2O + BaCO_3$$

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

3. Durch Glühen von Salzen der organischen Säuren. (Vgl. Seite 44.)

Ein Beispiel der Gewinnung von Karbonaten im großen ist die Bereitung von Pottasche durch Verbrennung von Pflanzenteilen:

---

von 3 bis 4%, wie er oft in Bergwerken vorkommt, empfinden die Menschen Atmungsbeschwerden und die Grubenlampen fangen an trübe zu brennen; bei einem Gehalte von 8 bis 10% erlöschen die Lampen.

Holz, Schlempe (Abfälle der Rübenzuckerfabrikation, die besonders reich sind an Kalisalzen verschiedener organischer Säuren).

Löslichkeitsverhältnisse der Karbonate. Von den normalen Karbonaten sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, und zwar reagiert die wässerige Lösung alkalisch infolge hydrolytischer Spaltung (vgl. Seite 20):

$$\overset{++}{Na_2}\overset{--}{CO_3} + HOH \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH} + \overset{-}{HCO_3}$$

Die wässerige Lösung der Alkalikarbonate verhält sich daher wie eine solche von Alkalihydroxyd und Monoalkalikarbonat:

$$\overset{++}{Na_2}\overset{--}{CO_3} + HOH \rightleftarrows \overset{+}{Na}\overset{-}{OH} + \overset{+}{Na}(\overset{-}{HCO_3})$$

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

$$CaCO_3 + H_2CO_3 = CaH_2(CO_3)_2$$

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

$$CaH_2(CO_3)_2 = H_2O + CO_2 + CaCO_3$$

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

Das natürliche Magnesium- und Eisenkarbonat (Magnesit, Siderit und Dolomit) wird in groben Stücken von kalter, verdünnter Mineralsäure nur wenig angegriffen, als feines Pulver leichter; in der Hitze werden auch diese Karbonate leicht gelöst.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** zersetzt alle Karbonate unter Aufbrausen; Magnesit, Siderit und Dolomit nur beim Erwärmen. Das entweichende Kohlendioxyd ist farb- und geruchlos und trübt Kalk- oder Barytwasser. Man führt den Versuch wie folgt aus: Die in einem Reagensglas befindliche Substanz übergießt man mit verdünnter Schwefelsäure, erwärmt, gießt das entwickelte Kohlendioxyd, das viel schwerer als die Luft ist, in ein zweites Reagensglas, in welchem sich etwas Baryt- oder Kalkwasser befindet, und schüttelt, wobei eine weiße Trübung von Baryum- resp. Calciumkarbonat entsteht.

Stets aber führe man auch einen blinden Versuch aus, indem man etwas Barytwasser in ein gleich großes Reagensglas gießt und

schüttelt. Es entsteht dabei immer eine Trübung, infolge des Kohlendioxydgehaltes der Luft. Ist die Trübung des eigentlichen Versuches stärker als die des blinden, so ist sicher Kohlendioxyd vorhanden; ist keine deutliche Differenz der Trübung zu konstatieren, so kann Kohlendioxyd zugegen sein. In diesem Falle muß der Versuch, unter völliger Ausschaltung von kohlendioxydhaltiger Luft, wiederholt werden:

Man versieht das Reagensglas, worin sich die zu prüfende Substanz befindet, mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung geht das Rohr eines kleinen, zur Aufnahme der Schwefelsäure dienenden Scheidetrichters, durch die andere Bohrung geht eine, dicht unterhalb des Stopfens endende, rechtwinklig gebogene Gasentbindungsröhre, die lose mit Watte [1]) gefüllt ist. Diese Röhre steht mit einem zweiten, ebenfalls mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehenen, leeren Reagensglas in Verbindung. Durch die eine Bohrung geht eine bis auf den Boden des Gefäßes reichende, rechtwinklig gebogene Röhre, die mittels eines kurzen Kautschukschlauches mit der mit Watte gefüllten Gasentbindungsröhre des Zersetzungsgefäßes kommuniziert. Durch die andere Bohrung geht der Stiel eines mit Filter versehenen Trichters. Nun leitet man eine halbe Stunde lang einen kohlensäurefreien Luftstrom durch, indem man die Luft zunächst durch eine Waschflasche mit starker Kalilauge, dann durch ein Natronkalkrohr und schließlich durch das Hahnenrohr des Zersetzungsgefäßes streichen läßt. Nach $^1/_4$stündigem Durchleiten der Luft filtriert man etwas Barytwasser durch das Filter in das zweite Glas und läßt die Luft noch einige Minuten durchstreichen, um sich von der völligen Abwesenheit von Kohlensäure in den Gefäßen zu überzeugen (das Barytwasser bleibt klar). Nun erst übergießt man die Substanz durch das Hahnenrohr mit verdünnter Schwefelsäure und leitet wieder kohlensäurefreie Luft in langsamem Tempo (3—4 Blasen in der Sekunde) durch den Apparat. Eine nunmehr eintretende Trübung des Barytwassers zeigt sicher die Anwesenheit des Kohlendioxyds an.

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

3. **Silbernitrat** fällt weißes Silberkarbonat; bei Anwendung eines Überschusses fällt der Niederschlag gelblich aus. Durch Kochen mit viel Wasser wird das Silberkarbonat teilweise in braunes Silberoxyd und Kohlendioxyd zersetzt; vollständig entweicht die Kohlensäure erst bei 200°. Das Silberkarbonat ist in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich.

---

[1]) Die Watte dient als Filter, um mitgerissene Schwefelsäuretröpfchen, die ebenfalls eine Trübung des Barytwassers verursachen würden, zurückzuhalten.

4. **Baryumchlorid** fällt in der Kälte weißes, voluminöses Baryumkarbonat, das beim Stehen der Lösung allmählich, beim Kochen rasch kristallinisch und viel dichter wird.

Verhalten der Karbonate beim Erhitzen.

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

Anmerk. 1) Ähnlich B_2H_6 mit Methylalkohol 2-flüssige Verbindung v. Borsäuremethylester, der mit Wasser bei Zusatz v. Br-Wasserstoffsäure wieder in Borsäure und Methylalkohol zerfällt, der mit dem Br-Wasserstoff Methylbromid, der unter Abspaltung von BBr_3

Borsäure $B(OH)_3$ [1])

Vorkommen. Die Borsäure findet sich in der Natur frei als Sassolin bei Sasso in Toskana, gebunden an Natrium, als Borax oder Tinkal ($Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$), in losen Kristallen und kristallinischen Körnern an den Ufern mehrerer Seen in Tibet, am Boden des Clearsees in Kalifornien, als Boracit ($2\,Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$) und in vielen Silikaten wie Axinit, Turmalin, Datholith etc.

2) Lösunmittel für Fluorwasserstoff, Gegenmittel der Oxyde.

Die kristallisierte Borsäure bildet farblose, perlmutterglänzende Schuppen, welche in Wasser leicht löslich sind (100 Teile Wasser lösen bei 15° 4 Teile Borsäure und bei 100° C 33 Teile).

Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer und ist ein schlechter Leiter der Elektrizität.

Durch Erhitzen der Borsäure auf 100° C verliert sie 1 Mol. Wasser und geht über in die Metaborsäure (HBO_2) und diese bei weiterem Erhitzen auf 160° in die Pyroborsäure $H_2B_4O_7$, welche beim Glühen alles Wasser verliert und das Anhydrid der Borsäure, das Bortrioxyd (B_2O_3), als geschmolzenes, außerordentlich schwer flüchtiges, hygroskopisches Glas hinterläßt.

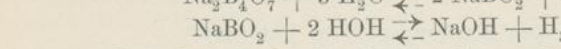
100° = Metaborsäure
160° = Pyroborsäure
Glühen = B_2O_3

Die Salze der Borsäure (Borate) leiten sich von der Meta- und Pyroborsäure ab. Von der Orthoborsäure (BO_3H_3) sind Salze in reinem Zustande nicht bekannt.

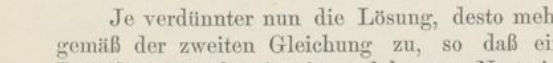
Löslichkeitsverhältnisse der Borate. Die Borate der Alkalien lösen sich in Wasser, die wässerige Lösung reagiert alkalisch.

[1]) In einigen wenigen Fällen verhält sich das Bor wie ein Metall: Es sind unter anderen bekannt: $B(HSO_3)_3$; $(BO)_2SO_4$; BPO_4 etc. Letztere Verbindung ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, dagegen leicht löslich in ätzenden Alkalien.

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



$$Na_2B_4O_7 + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,NaBO_2 + 2\,H_3BO_3$$



$$NaBO_2 + 2\,HOH \rightleftarrows NaOH + H_3BO_3$$

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

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

Die übrigen Borate sind in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Säuren und in Salmiaklösung.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Borax.

1. **Verdünnte Schwefelsäure.** Keine Reaktion.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure.** Keine sichtbare Reaktion.

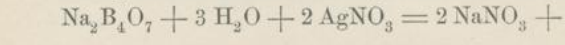
Die meisten Borate werden durch die konzentrierte Schwefelsäure unter Freisetzung der Borsäure zersetzt und letztere erteilt der nichtleuchtenden Gasflamme eine charakteristische Grünfärbung.

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

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

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

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



$$Na_2B_4O_7 + 3\,H_2O + 2\,AgNO_3 = 2\,NaNO_3 + 2\,H_3BO_3 + 2\,AgBO_2,$$

In der Hitze erhält man eine braune Fällung von Silberoxyd:

$$2\,AgBO_2 + 3\,H_2O = 2\,H_3BO_3 + Ag_2O$$

Aus sehr verdünnten Lösungen erzeugt Silbernitrat in der Kälte eine braune Fällung von Silberoxyd.

Das Silberborat ist in Ammoniak und Salpetersäure löslich.

5. **Baryumchlorid** fällt aus mäßig konzentrierten Lösungen weißes Baryummetaborat:

$$Na_2B_4O_7 + BaCl_2 + 3\,H_2O = 2\,NaCl + 2\,H_3BO_3 + Ba(BO_2)_2$$

löslich in überschüssigem Baryumchlorid und Chlorammonium.

6. **Calcium und Bleisalze** verhalten sich ähnlich wie die Baryumsalze.

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

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

8. **Merkurichlorid** erzeugt eine rote Fällung.

---

[1]) Bei Gegenwart von viel Borsäure und Schwefelsäure tritt die Braunfärbung, ohne vorher zu trocknen, auf. Vergl. W. Vaubel & E. Bartlet, Ch. Ztg. 1905, I. S. 629.

[2]) Die Nüance und Intensität der Farbe variiert mit der Menge Kurkuma sowie mit der Menge Borsäure; bei sehr wenig Borsäure, Kurkuma und ganz verdünnter Natronlauge entsteht eine fast rein violette Farbe, bei enormer Konzentration an Borsäure, und starker Lauge eine grünschwarze Färbung.

Verhalten der Borate beim Erhitzen.

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

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

$$Na_2B_4O_7 + CuO = 2\,NaBO_2 + Cu(BO_2)_2$$

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

a) Das gefärbte Cuprisalz wird zu farblosem Cuprosalz reduziert:

$$4\,NaBO_2 + 2\,Cu(BO_2)_2 + C = CO + Na_2B_4O_7 + 2\,NaBO_2 + Cu_2(BO_2)_2$$

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

$$4\,NaBO_2 + 2\,Cu(BO_2)_2 + C = CO_2 + 2\,Na_2B_4O_7 + Cu_2$$

Oxalsäure $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$

Vorkommen und Bildung. Die Oxalsäure kommt als saures Kalium- und Calciumsalz in den Säften vieler Pflanzen vor, z. B. in den Oxalis-Arten.

Im großen wird sie dargestellt, indem man Sägespäne mit Ätzkali zusammenschmilzt, das entstandene Kaliumoxalat durch Fällen mit Kalkmilch in das unlösliche Calciumsalz verwandelt und letzteres mit Schwefelsäure zersetzt. Die Oxalsäure entsteht auch durch Oxydation zahlloser organischer Substanzen, wie Zucker, Stärke, Cellulose (Papier), mittels konzentrierter Salpetersäure.

Aus wässeriger Lösung kristallisiert die Oxalsäure in monosymmetrischen farblosen Prismen $\left(\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,H_2O\right)$

Beim Stehen über Schwefelsäure verwittert die wasserhaltige Säure, indem sie allmählich alles Wasser abgibt; es hinterbleibt die wasserfreie Säure, welche beim mäßigen Erhitzen (150°) in Nadeln sublimiert. Steigert man aber die Temperatur, so tritt völlige Zerstörung ein, die Säure zerfällt in Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd:

$$\begin{matrix} COO|H \\ | \\ CO|OH \end{matrix} = H_2O + CO_2 + CO$$

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

100	Teile	Wasser	von	20^0	lösen	11·1	Teile Oxalsäure
100	„	Alkohol	„	15^0	„	33·2	„ „
100	„	Äther	„	15^0	„	1·5	„ „

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

$$\underset{\text{neutrales}}{\begin{matrix} COOK \\ | \\ COOK \end{matrix}} + H_2O; \quad \underset{\text{saures}}{\begin{matrix} COOK \\ | \\ COOH \end{matrix}} + H_2O; \quad \underbrace{\begin{matrix} COOK & COOH \\ | & | \\ COOH & COOH \end{matrix}}_{\text{übersaures Kaliumoxalat}} + 2\,H_2O$$

Löslichkeitsverhältnisse. Die Oxalate sind meist unlöslich in Wasser, nur die der Alkalien und des Magnesiums lösen sich. Im Überschuß von Alkalioxalat lösen sich viele unter Bildung von Doppelsalzen. In Mineralsäuren sind alle Oxalate leicht löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Ammoniumoxalat.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** gibt keine Reaktion.[1])

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

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} - H_2O = CO_2 + CO$$

3. **Silbernitrat** fällt weißes käsiges Silberoxalat:

$$\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} + 2\,AgNO_3 = 2\,NH_4NO_3 + \begin{matrix} COOAg \\ | \\ COOAg \end{matrix}$$

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

---

[1]) Bei Gegenwart von Braunstein entwickeln alle Oxalate mit verdünnter Schwefelsäure Kohlendioxyd:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,H_2O + 2\,CO_2$$

Ebenso wirken Kaliumpermanganat und verdünnte Schwefelsäure bei einer Temperatur von ca. 60^0 C.

$$2\,KMnO_4 + 5\,C_2O_4H_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 10\,CO_2$$

4. **Baryumchlorid** fällt weißes Baryumoxalat, löslich in viel Oxalsäure und Essigsäure beim Kochen.

5. **Calciumchlorid** fällt weißes Calciumoxalat, unlöslich in Oxalsäure, Ammonoxalat und Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure. Aus der mineralsauren Lösung fällt Ammoniak das Calciumoxalat wieder aus. Es ist von allen Oxalaten am schwersten löslich.

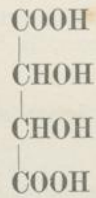
6. **Bleisalze** fällen weißes Bleioxalat, löslich in Salpetersäure.

Verhalten der Oxalate in der Hitze.

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

Brauch. Buch für Chemiker und Techniker

Weinsäure



Vorkommen. Die Weinsäure kommt teils frei, teils als saures Kaliumsalz in vielen Fruchtsäften, hauptsächlich im Traubensafte vor.

Die freie Säure kristallisiert in klaren, monosymmetrischen Prismen, ohne Kristallwasser; ihre wässerige Lösung ist optisch aktiv; sie dreht die Polarisationsebene nach rechts.

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

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

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

Die wichtigsten Tartrate des Handels sind der Weinstein, das Seignettesalz (weinsaures Kaliumnatrium) und der Brechweinstein. (Vgl. S. 198.)

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Seignettesalz.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** gibt keine Reaktion.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** verkohlt in der Hitze die Weinsäure, oder irgend ein Tartrat, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.

3. **Silbernitrat** erzeugt in einer Lösung von freier Weinsäure keine Fällung, in Lösungen neutraler Tartrate aber sofort eine weiße, käsige Fällung von Silbertartrat:

$$C_4H_4O_6K_2 + 2\,AgNO_3 = 2\,KNO_3 + C_4H_4O_6Ag_2$$

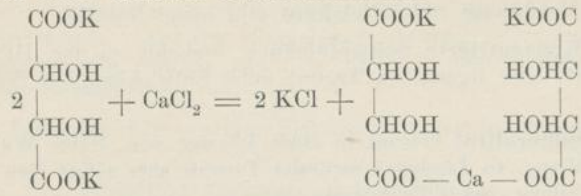
leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak und im Überschuß des Alkalitartrates. Durch Erwärmen der ammoniakalischen Silberlösungen scheidet sich metallisches Silber ab. Diese zur Erkennung der Weinsäure sehr wichtige Reaktion führt man in folgender Weise aus.

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

4. **Calcium- und Baryumchlorid.** Fügt man zu einer konzentrierten Lösung von neutralem, weinsaurem Alkali bei Abwesen-

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

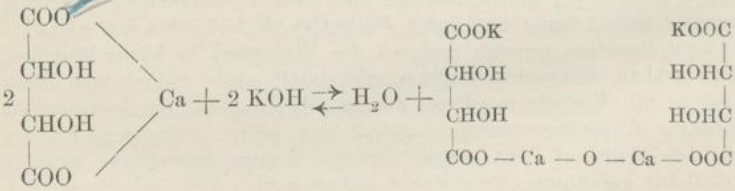
heit von Ammonsalzen, Chlorcalcium tropfenweise zu, so entsteht ein weißer, amorpher Niederschlag, der sich wieder löst unter Bildung von leicht löslichem Calciumalkalitartrat:



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

$$C_4H_4O_6K_2 + CaCl_2 = 2\,KCl + C_4H_4O_6Ca$$

In nicht konzentrierter Lösung entsteht auf Zusatz von Calciumchlorid oft im Anfange keine Fällung, nach längerem Stehen aber, oder rascher durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe, scheidet sich der Niederschlag kristallinisch ab: $C_4H_4O_6Ca + 4\,H_2O$. Das Calciumtartrat ist sehr schwer löslich in Wasser: 100 Teile Wasser von 15° C lösen 0·0159 Teile des kristallinischen Salzes und 100 Teile siedenden Wassers lösen 0·0285 Teile des Salzes. In Essigsäure ist der Niederschlag löslich (Unterschied von Calciumoxalat), aber auch in mäßig konzentrierter kohlensäurefreier Kali- oder Natronlauge wahrscheinlich unter Bildung eines komplexen Salzes: [1]



Durch Kochen dieser Lösung scheidet sich das Calciumtartrat in Form eines voluminösen, gelatinösen Niederschlages aus, der beim Erkalten wieder in Lösung geht. Anwesenheit von Chlorammonium verzögert die Bildung des Calciumtartrates, verhindert

[1] Man führt diese Reaktion wie folgt aus: Man versetzt ca. $^1/_2$ *ccm* nicht zu verdünnte Seignettesalzlösung tropfenweise mit $CaCl_2$, bis eine deutliche bleibende Fällung entsteht. Jetzt gießt man tropfenweise konzentrierte Kali- oder Natronlauge hinzu und schüttelt, wobei der Niederschlag sich leicht löst. Verdünnt man nun mit ca. 15 *ccm* Wasser und kocht, so scheidet sich das amorphe Salz sofort aus.

sie aber nicht: nach längerem Stehen scheidet sich der Niederschlag schwer kristallinisch ab. (Unterschied von Zitronensäure.)

5. **Kaliumsalze** erzeugen in neutralen Lösungen von Alkalitartraten keine Fällung; säuert man die Lösung mit Essigsäure an, so scheidet sich entweder sofort oder nach einigem Stehen, je nach der Konzentration der Lösung, kristallinisches, saures Kaliumtartrat aus:

$$\begin{array}{l} COONa \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COONa \end{array} + KCl + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COONa \end{array} + NaCl + \begin{array}{l} COOK \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Das saure Kaliumtartrat ist in Wasser schwer löslich (100 Teile Wasser lösen 0·45 Teile Salz), ebenso in Essigsäure, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren, ätzenden Alkalien und Alkalikarbonaten.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von freier Weinsäure mit Chlorkalium, so entsteht, trotz der Anwesenheit der gebildeten freien Salzsäure, eine Fällung von Weinstein; aus verdünnteren Lösungen entsteht der Niederschlag erst auf Zusatz von Natriumacetat (S. 44).

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

Erhitzt man eine Probe der essigsaurer Fällung auf einer Lösung von Resorcin in konz. H_2SO_4 auf 125°–130°, so tritt bei Gegenwart von Weinsäure eine intensive violette Färbung ein. (1:100)

Reaktionen auf trockenem Wege. Färbung eine.

Erhitzt man die freie Weinsäure auf 135° C, so schmilzt sie und wird bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von empyreumatischen Dämpfen (Geruch nach verbranntem Zucker) zersetzt.

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

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

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

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

Anant: Alkoxycarbonsäure (?)

Citronensäure
$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ C\begin{array}{l}-OH \\ -COOH\end{array} \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

Die Zitronensäure findet sich in dem Safte vieler Früchte. Sie ist eine dreibasische Säure, leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther.

Die Salze der Zitronensäure heißen Citrate.

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

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwendet eine Lösung von Kaliumcitrat.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** gibt keine Reaktion.

2. **Mit konzentrierter Schwefelsäure** erhitzt tritt Verkohlung und Entwicklung von Schwefeldioxyd ein.

3. **Silbernitrat** erzeugt in neutralen Lösungen eine flockige Fällung von Silbercitrat ($C_6H_5O_7Ag_3$), leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Durch Erhitzen der ammoniakalischen Lösung auf 60° C entsteht kein Silberspiegel (Unterschied von Weinsäure); erhitzt man aber die Lösung zum Sieden, so fällt nach und nach Silber aus.

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

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

6. **Bleiacetat** fällt sowohl aus Lösungen der freien Säure, als aus denen der neutralen Salze weißes amorphes Bleicitrat $[(C_6H_5O_7)_2 Pb_3 + H_2O)]$.

7. **Merkurisulfat.** Denigès[1]) Reagens: 5 *gr* Quecksilberoxyd löst man in einer Mischung von 100 *ccm* Wasser und 20 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure. Man versetzt die Zitronensäure enthaltende Lösung mit $^1/_{20}$ Volumen des obigen Reagens, erhitzt zum Sieden und fügt dann drei bis zehn Tropfen einer $^1/_{10}$ n. Permanganatlösung hinzu. Es entsteht sofort eine weiße kristallinische Fällung. Die Reaktion ist sehr empfindlich; 0·5 *gr* Zitronensäure in 1 Liter geben die Reaktion noch deutlich. Auch bei Gegenwart von Weinsäure, Apfelsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure gelingt die Reaktion leicht, nur muß man etwas mehr Permanganat anwenden.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Citrate verhalten sich beim Glühen genau wie Tartrate.

Unsymm. 1) alkalische pyrophosphat $Ag_2P_2O_7$
2) $Ag_2H_2O_2$ (1 Mol. $Ag_2H_2O_2$ auf 1 Mol. H_2O_3.

Phosphorige Säure $P\begin{cases}=O\\-OH\\-OH\\-H\end{cases}$ **und** $P\begin{cases}-OH\\-OH\\-OH\end{cases}$

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

$$P_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,PO_3H_3$$

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

$$PCl_3 + 3\,HOH = 3\,HCl + PO_3H_3$$

Man entfernt die Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen der Reaktionsmasse, und das Wasser durch Erhitzen auf 180°. Läßt man dann erkalten, so erstarrt die Masse zu einer kristallinischen, bei 70° schmelzenden zerfließlichen Substanz.

Durch Neutralisation der phosphorigen Säure mit Basen erhält man die Phosphite. Es gelingt aber nie, mehr als zwei Wasserstoffatome durch Metalle zu ersetzen und man pflegt daher die phosphorige Säure als eine zweibasische Säure aufzufassen.[2]) z. B. Na_2HPO_3

[1]) Comptes rend. **130**, S. 32. Z. f. analyt. Ch. **38** (1899), S. 718. Z. f. analyt. Ch. **40** (1901), S. 121. Man vergleiche ferner Stahre, Z. f. analyt. Ch. **36** (1897), S. 195 und Alfred Wöhlte, ebenda **41** (1902), S. 94.

[2]) In der organischen Chemie kennt man Verbindungen, die sich von der dreibasischen phosphorigen Säure ($P(OH)_3$) ableiten.

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

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumphosphit.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** gibt keine Reaktion.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** reagiert in der Kälte nicht; in der Hitze wird sie durch phosphorige Säure zu schwefliger Säure reduziert, leicht erkennbar am Geruch nach brennendem Schwefel:

$$PO_3H_3 + H_2SO_4 = H_3PO_4 + H_2O + SO_2$$

3. **Silbernitrat** erzeugt zunächst eine weiße Fällung von Silberphosphit:

$$PO_3HNa_2 + 2\,AgNO_3 = 2\,NaNO_3 + PO_3HAg_2$$

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

$$PO_3HAg_2 + H_2O = H_3PO_4 + Ag_2$$

4. **Baryumchlorid** fällt weißes Baryumphosphit, löslich in allen Säuren.

5. **Bleiacetat** fällt weißes Bleiphosphit, unlöslich in Essigsäure.

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

$$2\,HgCl_2 + PO_3H_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2\,HCl + Hg_2Cl_2$$

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

$$Hg_2Cl_2 + PO_3H_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2\,HCl + 2\,Hg$$

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

$$PO_3H_3 + 6\,H = 3\,H_2O + PH_3$$

Läßt man den Phosphorwasserstoff auf eine konzentrierte Silbernitratlösung (1 : 1) oder besser auf festes Silbernitrat einwirken, so werden diese, wie beim Arsenwasserstoff, gelb gefärbt:

$$PH_3 + 6\,AgNO_3 = PAg_3,\ 3\,AgNO_3 + 3\,HNO_3$$

Durch Zusatz von Wasser zersetzt sich die gelbe Verbindung, unter Abscheidung von grauweißem Silber:

$$PAg_3,\ 3\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 3\,HNO_3 + PO_3H_3 + 6\,Ag$$

Die phosphorige Säure wird aber durch die Salpetersäure sofort zu Phosphorsäure oxydiert:

$$3\,PO_3H_3 + 2\,HNO_3 = H_2O + 2\,NO + 3\,H_3PO_4$$

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

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

$$3\,H_3PO_3 + H_2SO_3 = 3\,H_3PO_4 + H_2S$$

9. **Konzentrierte Kalilauge.** Kocht man ein Phosphit mit ganz konzentrierter Kalilauge, so geht es unter Entwicklung von Wasserstoff in Phosphat über:

$$PO_3HNa_2 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2$$

Mit verdünnter Kalilauge ist die Wasserstoffentwicklung sehr gering.

Verhalten auf trockenem Wege.

Durch Erhitzen der phosphorigen Säure geht dieselbe, wie die unterchlorige Säure, auf Kosten ihres eigenen Sauerstoffs in die höhere Verbindung über und der oxydierende Teil der Säure wird bis zur Wasserstoffverbindung reduziert:

$$\underset{\text{unterchlorige Säure}}{3\,HClO} = \underset{\text{Chlorsäure}}{HClO_3} + 2\,HCl$$

$$4\,H_3PO_3 = 3\,H_3PO_4 + PH_3$$

Ganz ebenso verhalten sich die Phosphite:

$$8\,\underline{Na_2}HPO_3 = \underset{\text{Phosphat}}{4\,Na_3PO_4} + \underset{\text{Pyrophosphat}}{Na_4P_2O_7} + H_2O + 2\,PH_3$$

Anwendbt. Dreifaches Oxydat. zu H_3PO_4

$$= O$$

Metaphosphorsäure $P = O$

$$- OH$$

1) Alg. pyrophosphat $Na_2 = P_2O_7$

2) Tri-m. phosphorwolfrat $[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12WO_3]$

3) Phosphorwolframsäureanhydrid $P_2O_5 \cdot 24WO_3$

Die einbasische Metaphosphorsäure erhält man leicht durch Behandeln des Phosphorpentoxydes mit kaltem Wasser.

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$$

und ebenso durch starkes Erhitzen der Orthophosphorsäure:

$$O = P \begin{matrix} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown OH \end{matrix} = H_2O + HPO_3$$

---

[1]) Reaktion von Blondlot-Dussart, Z. f. anal. Ch. I, S. 29.

Die Metaphosphorsäure ist eine farblose, glasige, an der Luft zerfließliche Masse. Durch Kochen der wässerigen Lösung nimmt sie wieder Wasser auf und geht über in die Orthophosphorsäure:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$ [1])

Die Metaphosphate erhält man leicht durch Glühen der Monometallsalze der Orthophosphorsäure:

$$NaH_2PO_4 = H_2O + NaPO_3$$

oder auch durch Glühen von Natriumammoniumphosphat:

$$NaNH_4HPO_4 = H_2O + NH_3 + NaPO_3$$

Die Metaphosphate gehen beim Kochen der wässerigen Lösung bei Gegenwart von Mineralsäuren in Orthophosphate über.

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

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende Natriummetaphosphat.

1. **Schwefelsäure** gibt keine sichtbare Reaktion.

2. **Silbernitrat** fällt weißes Silbermetaphosphat, löslich in Ammoniak und Salpetersäure:

$$NaPO_3 + AgNO_3 = NaNO_3 + AgPO_3$$

3. **Baryumchlorid** fällt voluminöses Baryummetaphosphat, löslich im Überschuß von Natriummetaphosphat, aus welcher Lösung durch Zusatz von Ammoniak keine Fällung erzeugt wird. Hiebei bildet sich wahrscheinlich das Baryumnatriumdimetaphosphat oder ein anderes Polymetaphosphat.

4. **Magnesiumsalze** erzeugen aus mäßig verdünnten Lösungen weder in der Kälte noch beim Kochen eine Fällung. (Unterschied von Orthophosphorsäure.)

5. **Ammonmolybdat** erzeugt in der Kälte keine Fällung; beim Kochen geht die Metaphosphorsäure in der sauren Lösung in Orthophosphorsäure über, die dann die charakteristische gelbe Fällung gibt.

6. **Eiweißlösung** wird durch eine wässerige Lösung der freien Säure koaguliert (Unterschied von Pyro- und Orthophos-

[1]) Auch in der Kälte nimmt die Metaphosphorsäure allmählich Wasser auf und geht in Orthophosphorsäure über.

phorsäure), nicht aber durch die Lösung der Alkalimetaphosphate; diese koagulieren Eiweißlösungen erst auf Zusatz von Essigsäure.

7. **Naszierender Wasserstoff** reduziert die Metaphosphorsäure nicht. (Unterschied von phosphoriger Säure.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

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

Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$. Konst. analog d. Metaphosphorsäure.

Man verwende eine Lösung von Natriumpyrophosphat.

Die vierbasische Pyrophosphorsäure entsteht durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 213°.

Sie ist eine weiche, glasige Masse, löst sich leicht in Wasser und geht nach und nach durch Wasseraufnahme in Phosphorsäure über; viel rascher findet diese Umwandlung durch Kochen statt.

Die Salze der Pyrophosphorsäure, die Pyrophosphate, erhält man leicht durch Glühen der Dimetallphosphate:

$$2\,Na_2HPO_4 = H_2O + Na_4P_2O_7$$

Löslichkeitsverhältnisse. Die Pyrophosphate der Alkalien sind löslich in Wasser, alle übrigen sind darin schwer- bis unlöslich; in Säuren lösen sich alle Pyrophosphate leicht, viele auch in überschüssigem Natriumpyrophosphat.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Schwefelsäure** gibt keine Reaktion.

2. **Silbernitrat** gibt eine weiße, käsige Fällung, löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

3. **Baryumchlorid** gibt eine weiße amorphe Fällung, löslich in Säuren.

4. **Magnesiumchlorid** erzeugt eine weiße Fällung, welche sowohl im Überschuß des Magnesiumsalzes, als auch des Natriumpyrophosphates löslich ist. Durch Kochen dieser Lösung entsteht eine Fällung, die beim Abkühlen nicht verschwindet.

5. **Ammonmolybdat** erzeugt in der Kälte keine Fällung, durch Kochen fällt gelbes Ammonphosphormolybdat.

6. **Eiweiß** wird durch die freie Pyrophosphorsäure nicht koaguliert. (Unterschied von Metaphosphorsäure.)

Verhalten auf trockenem Wege.

Alle Pyrophosphate gehen beim Schmelzen mit Soda in Orthophosphate über:

$$Na_4P_2O_7 + Na_2CO_3 = CO_2 + 2\,Na_3PO_4$$

Jodsäure HJO_3.

Vorkommen: Im Meereswasser und im Chilisalpeter als Kaliumjodat.

Bildung: Durch Oxydation von Jod mittels rauchender Salpetersäure, oder durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendiertes Jod:

$$3\,J_2 + 10\,HNO_3 = 6\,HJO_3 + 10\,NO + 2\,H_2O$$
$$J_2 + 6\,H_2O + 5\,Cl_2 = 10\,HCl + 2\,HJO_3$$

Das wichtigste Jodat, das Kaliumjodat, erhält man durch Erwärmen einer schwach angesäuerten Kaliumchloratlösung mit Jod:

$$10\,KClO_3 + 6\,J_2 + 6\,H_2O = 10\,KJO_3 + 2\,HJO_3 + 10\,HCl$$

Ebenso erhält man Jodate durch Einwirkenlassen von Jod auf Alkalihydroxydlösungen in der Wärme:

$$3\,J_2 + 6\,KOH = 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O$$

Jod hat zu Sauerstoff eine größere Verwandtschaft als Chlor, während den Metallen gegenüber das Umgekehrte der Fall ist.

Jodide werden in alkalischer Lösung durch Hypochlorite und Kaliumpermanganat zu Jodat oxydiert.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Jodate der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen Jodate sind darin schwer- bis unlöslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Schwefelsäure.** Weder die verdünnte noch die konzentrierte Säure wirkt zersetzend auf die Jodsäure ein. Sind aber reduzierende Substanzen, wie Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ferrosalze zugegen, so wird die Jodsäure zersetzt unter Abscheidung von Jod:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,J_2$$

2. **Silbernitrat** fällt weißes käsiges Silberjodat ($AgJO_3$), leicht löslich in Ammoniak, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure.

3. **Baryumchlorid** fällt weißes Baryumjodat, schwer löslich in heißem Wasser (100 Teile siedendes Wasser lösen 0·6 Teile Salz) und nur langsam in verdünnter Salz- oder Salpetersäure.

4. **Bleiacetat** fällt weißes Bleijodat, das sich in Wasser sehr schwer, in verdünnter Salpetersäure nur wenig löst.

5. **Reduktionsmittel:**

a) Jodwasserstoff reduziert die Jodsäure unter Ausscheidung von Jod.

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 3\,J_2$$

Ist die Lösung konzentriert, so scheidet sich das Jod in fester Form als braunes Pulver aus; verdünnte Lösungen färben sich gelb. Beim Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nehmen diese das ausgeschiedene Jod mit rotvioletter Farbe auf.

b) Schweflige Säure bewirkt ebenfalls eine Jodausscheidung, wenn sie nicht in zu großen Mengen zugegen ist. Die Reaktion verläuft in 3 Phasen:

$$\alpha)\quad KJO_3 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O = KJ + 3\,H_2SO_4$$
$$\beta)\quad KJ + H_2SO_4 = HJ + KHSO_4$$
$$KJO_3 + H_2SO_4 = HJO_3 + KHSO_4$$
$$\gamma)\quad HJO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 3\,J_2$$

Bei Anwendung von mehr schwefliger Säure findet keine bleibende Jodausscheidung statt, weil das Jod in Jodwasserstoff verwandelt wird:

$$SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ$$

c) Zinkstaub (besser Devardasche Legierung) reduziert neutrale Jodatlösungen zu Jodid.

Reaktionen auf trockenem Wege.

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

$$2\,KJO_3 = 2\,KJ + 3\,O_2$$
$$4\,[KJO_3,\ HJO_3] = 4\,KJ + 11\,O_2 + 2\,H_2O + 2\,J_2$$

Gruppe IV.

Silbernitrat erzeugt in neutraler Lösung gefärbte Niederschläge, löslich in Salpetersäure.

Baryumchlorid erzeugt ebenfalls in Salpetersäure lösliche Fällungen.

Bestimmt. 1) Mg-pyrophosphat $Mg_2P_2O_7$ — wird nach Fällung mit Magnesiamixtur und Glühen der Niederschläge!
2) Ammon-phosphormolybdat $[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3]$
3) Phosphormolybdänsäureanhydrid ($P_2O_5 \cdot 24MoO_3$)
Bestimmt. durch auf. Uranylacetat (Fällung v. Uranylphosphat)

Phosphorsäure $P\begin{matrix}/O\\-OH\\-OH\\\backslash OH\end{matrix}$

Die Phosphorsäure oder Orthophosphorsäure wird erhalten durch Oxydation des Phosphors mittels Salpetersäure, ferner durch Kochen der Meta- oder Pyrophosphorsäure mit Wasser. Sie ist eine dreibasische Säure und gibt, je nachdem ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind:

$$O=P\begin{matrix}/ONa\\-OH\\\backslash OH\end{matrix} \qquad O=P\begin{matrix}/ONa\\-ONa\\\backslash OH\end{matrix} \qquad O=P\begin{matrix}/ONa\\-ONa\\\backslash ONa\end{matrix}$$

Mono-, Di- oder Trimetallsalz

Löslichkeitsverhältnisse. Die Phosphate der Alkalien sind in Wasser löslich, ebenso die Monometallsalze der alkalischen Erden; die Dimetallsalze sind in Wasser kaum löslich, die Trimetallsalze sowie die übrigen Phosphate sind unlöslich. In Mineralsäuren lösen sich alle Phosphate.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Dinatriumphosphat.

1. **Schwefelsäure** in verdünntem und konzentriertem Zustand bewirkt keine sichtbare Zersetzung.

2. **Silbernitrat** erzeugt eine gelbe Fällung von Silberphosphat (Unterschied von Meta- und Pyrophosphorsäure):

$$2\,Na_2HPO_4 + 3\,AgNO_3 = 3\,NaNO_3 + NaH_2PO_4 + Ag_3PO_4$$

leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Die Fällung kann also nur in neutraler Lösung entstehen.

3. **Baryumchlorid** fällt weißes, amorphes Baryumphosphat.

$$Na_2HPO_4 + BaCl_2 = 2\,NaCl + BaHPO_4$$

Bei Gegenwart von Ammoniak fällt das Trimetallsalz:

$$2\,Na_2HPO_4 + 3\,BaCl_2 + 2\,NH_3 = 4\,NaCl + 2\,NH_4Cl + Ba_3P_2O_8$$

Das Baryumphosphat sowie die entsprechenden Calcium- und Strontiumsalze sind leicht löslich in Mineralsäuren und auch in Essigsäure. (Unterschied von Aluminium- und Ferriphosphat.)

$$Ba_3P_2O_8 + 6\,HCl = 2\,H_3PO_4 + 3\,BaCl_2$$

Ammoniak fällt aus der sauren Lösung das Phosphat wieder aus,

weil dadurch die Phosphorsäure in Ammonphosphat verwandelt wird, das dann mit dem Baryumchlorid unlösliches Baryumphosphat liefert.

4. **Magnesiamixtur** (ein Gemisch von Chlorammonium, Ammoniak und Magnesiumsalz, am besten Magnesiumchlorid) fällt aus sehr verdünnten Lösungen weißes, kristallinisches Magnesium-ammoniumphosphat ($MgNH_4PO_4 + 6\,H_2O$)

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_3 = 2\,NaCl + MgNH_4PO_4$$

löslich in allen Säuren, in verdünntem, $2^1/_2\,^0/_0$igem Ammoniak jedoch so gut wie unlöslich. Sehr empfindliche Reaktion (siehe Seite 40).

5. **Ferrichlorid.** Versetzt man eine Natriumphosphatlösung mit Ferrichloridlösung, so entsteht eine gelblich weiße Fällung von Ferriphosphat:

$$Na_2HPO_4 + FeCl_3 = 2\,NaCl + HCl + FePO_4$$

Da bei dieser Reaktion Salzsäure frei wird, so kann die Fällung der Phosphorsäure nicht quantitativ sein, weil Ferriphosphat in Salzsäure leicht löslich ist. Versetzt man aber die Lösung mit Natriumacetat, so wird die Salzsäure abgestumpft und an ihre Stelle tritt eine äquivalente Menge Essigsäure, welche Ferriphosphat nicht löst; alsdann wird alle Phosphorsäure ausgefällt:

$$Na_2HPO_4 + CH_3COONa + FeCl_3 = 3\,NaCl + CH_3COOH + FePO_4$$

Das Ferriphosphat ist in Ferrichlorid und in Ferriacetat nicht unerheblich löslich, weshalb man die Fällung bei Siedehitze mit möglichst wenig Überschuß an Ferrichlorid ausführt. Hiedurch wird der geringe Überschuß des Ferrichlorids als basisches Ferriacetat mit dem Ferriphosphat gefällt, und dadurch seine lösende Wirkung aufgehoben. Filtriert man die Lösung heiß, so erhält man ein von Eisen und Phosphorsäure freies Filtrat.

Da das Ferriphosphat in Essigsäure unlöslich ist, so kann man mit Ferrichlorid die Phosphorsäure von allen in Essigsäure löslichen Phosphaten als Ferriphosphat abscheiden und so von diesen trennen, z. B. von Calcium-, Strontium-, Baryum- und Magnesium-phosphat.

Man verfährt hiebei wie folgt: Das betreffende Phosphat löst man in möglichst wenig Salzsäure, versetzt mit Ammonkarbonat bis eine kleine, bleibende Fällung entsteht, die man durch einige Tropfen sehr verdünnter Salzsäure wieder löst, fügt Ammoniumacetat hinzu und dann tropfenweise Ferrichlorid, bis die über dem entstehenden gelblichweißen Niederschlag des Ferriphosphates befindliche Flüssigkeit bräunlich gefärbt erscheint, verdünnt stark mit Wasser, erhitzt zum Sieden und filtriert heiß. Um in dem entstehenden Niederschlag

die Phosphorsäure nachzuweisen, löst man ihn in verdünnter Salpetersäure, verdampft auf ein kleines Volumen und versetzt mit Ammonmolybdat, wobei kristallinisches, gelbes Ammoniumphosphormolybdat entsteht (siehe sub 6); oder man löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure und fügt 2 *gr* Weinsäure hinzu und hierauf Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion (Eisen fällt hiebei nicht aus; siehe Seite 101 sub 6). Aus dieser ammoniakalischen Lösung läßt sich die Phosphorsäure durch Magnesiummischung leicht als Magnesiumammoniumphosphat fällen.

6. **Ammonmolybdat**, in großem Überschuß, fällt aus salpetersaurer Lösung in der Kälte nach einigem Stehen, rascher bei gelindem Erwärmen, gelbes, kristallinisches Ammoniumphosphormolybdat:

$$H_3PO_4 + 12\,(NH_4)_2MoO_4 + 21\,HNO_3 = (NH_4)_3PO_4,\ 12\,MoO_3 + 21\,(NH_4)NO_3 + 12\,H_2O$$

Diese Reaktion ist derjenigen auf Arsensäure völlig analog (siehe Seite 184) mit dem Unterschied, daß die Arsenverbindung nur bei Siedehitze rasch entsteht. Anwesenheit von Ammonnitrat begünstigt in hohem Maße das Entstehen des Niederschlages.

Das Ammoniumphosphormolybdat ist in Alkalien und Ammoniak leicht löslich:

$$(NH_4)_3PO_4,\ 12MoO_3 + 24\,NH_4OH = (NH_4)_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 12\,H_2O$$

aber auch in überschüssigen Alkaliphosphatlösungen, unter Bildung von molybdänärmeren Verbindungen. Daher ist es immer nötig, das Ammonmolybdat in großem Überschusse anzuwenden.

Nachweis von Phosphor in Stahl oder Eisensorten: In Stahl und Eisen ist der Phosphor als Eisenphosphid, und zwar in sehr geringer Menge (meist weniger als 0·1%) vorhanden. Der Nachweis des Phosphors geschieht durch Überführung desselben in Phosphorsäure, welche dann nach einer der oben angeführten Methoden nachgewiesen wird. Da aber so sehr geringe Mengen Phosphor vorhanden sind, so ist man genötigt, von großen Mengen des Untersuchungsobjektes auszugehen, um deutlich erkennbare Niederschläge zu erhalten. Man verfährt am besten wie folgt: 5—10 *gr* des Eisens oder Stahls löst man in ca. 60 *ccm* Salpetersäure[1]) vom spez. Gew. 1·2, verdampft die Lösung zur Trockene und glüht über freier Flamme unter beständigem Umrühren mit einem Glasstab, bis keine rotbraunen Dämpfe mehr entweichen. Hiedurch

[1]) Würde man das Eisen in Salzsäure oder Schwefelsäure lösen, so würde ein großer Teil, ja unter Umständen die ganze Menge des Phosphors als Phosphorwasserstoff entweichen, während durch Salpetersäure der gesamte Phosphor glatt zu Phosphorsäure oxydiert wird.

werden alle organischen Substanzen zerstört und die Kieselsäure entwässert. Nach dem Erkalten löst man die erhaltenen Oxyde in 50—60 *ccm* rauchender Salzsäure bei mäßiger Wärme, verdampft den Überschuß der Säure, fügt Wasser hinzu und filtriert die Kieselsäure ab. Im Filtrate befindet sich nun alles Eisen und alle Phosphorsäure, welch letztere entweder nach der Molybdat- oder der Magnesiamethode nachgewiesen wird. Um die Phosphorsäure nach der Molybdatmethode nachzuweisen, dampft man das Filtrat der Kieselsäure zur Trockene, löst in möglichst wenig Salpetersäure (spez. Gew. 1·2), fügt 50 *ccm* Ammonmolybdat und 15—20 *ccm* einer 75%igen Ammonnitratlösung hinzu, erwärmt gelinde und läßt 12 Stunden stehen. Ein gelber, kristallinischer Niederschlag zeigt Phosphorsäure an.

Um die Phosphorsäure nach der Magnesiamethode nachzuweisen, ist es notwendig, zuerst den größten Teil des Eisens zu entfernen. Zu diesem Zweck neutralisiert man das salzsaure Filtrat mit Ammoniak, fügt eine gesättigte Lösung von Schwefeldioxyd hinzu und kocht, wodurch die vorher dunkel braunrot gefärbte Lösung sich entfärbt oder ganz schwach grünlich erscheint. Man fügt 20 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzu und setzt das Kochen so lange fort, bis das überschüssige Schwefeldioxyd verjagt ist. Durch diese Behandlung ist alles Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert worden. Nun fügt man einige Tropfen Chlorwasser hinzu, wodurch etwas Ferrisalz entsteht, neutralisiert mit Ammoniak, verdünnt auf ca. 1 Liter mit Wasser, fügt 3 *ccm* gesättigte Ammonacetatlösung und 5 *ccm* Essigsäure hinzu und erhitzt zum Sieden, wodurch alles Ferrisalz als Phosphat und basisches Acetat gefällt wird, während der größte Teil des Eisens als Ferrosalz in Lösung bleibt. Den geringen braunen Niederschlag filtriert man durch ein kleines Faltenfilter, wäscht mit heißem Wasser, löst in verdünnter Salzsäure, verdampft fast zur Trockene, fügt 2 *gr* Citronensäure, in möglichst wenig Wasser gelöst (oder Weinsäure) hinzu, übersättigt mit Ammoniak und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur: Ein weißer, kristallinischer Niederschlag zeigt Phosphorsäure an.

7. **Bleiacetat** fällt weißes Bleiphosphat, fast unlöslich in Essigsäure:

$$2\ Na_2HPO_4 + 3\ Pb(C_2H_3O_2)_2 = 4\ C_2H_3O_2Na + 2\ C_2H_3O_2H + Pb_3\ (PO_4)_2$$

8. **Naszierender Wasserstoff** reduziert die Phosphorsäure nicht. (Unterschied von phosphoriger und unterphosphoriger Säure.)

9. **Metazinnsäure.** Versetzt man eine salpetersäurehaltige Lösung von Phosphorsäure oder Phosphat mit metallischem Zinn,

so wird letzteres in Metazinnsäure verwandelt, die mit der Phosphorsäure eine in Salpetersäure unlösliche Verbindung (wahrscheinlich eine komplexe Phosphorzinnsäure) bildet. Dieses Verhalten der Metazinnsäure wird oft benützt um Metalle von der Phosphorsäure zu trennen.

10. **Merkuronitrat** fällt aus fast neutraler Lösung weißes Merkurophosphat, unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Trimetallsalze der Alkalien schmelzen ohne Zersetzung die Dimetallsalze unter Abgabe von Wasser und Bildung von Pyrophosphat, die Monometallsalze liefern Metaphosphat als Glas.

Das als Reagens benützte „Phosphorsalz", das Natriumammoniumphosphat ($PO_4Na(NH_4)H + 4\,H_2O$), schmilzt beim Erhitzen unter Wasser- und Ammoniakabgabe zu einem klaren Glase von Natriummetaphosphat:

$$(PO_4Na(NH_4)H + 4\,H_2O) = 5\,H_2O + NH_3 + PO_3Na$$

Geschieht das Erhitzen am Platindraht, so erhält man eine klare Perle, die „Phosphorsalzperle".

Wie die Metaphosphorsäure durch Kochen mit Wasser letzteres aufnimmt unter Bildung der Orthophosphorsäure:

$$PO_3H + H_2O = PO_4H_3$$

so nimmt das Natriummetaphosphat beim Schmelzen viele Oxyde auf, unter Bildung von charakteristisch gefärbten Orthophosphaten:

$$PO_3Na + CuO = PO_4CuNa \text{ (blaue Perle)}$$

die in der Reduktionsflamme reduziert werden:

$$PO_4CuNa + C = CO + \underbrace{Cu + PO_3Na}_{\text{(braunrote, undurchsichtige Perle)}}$$

Viele wasserfreie Phosphate werden durch Erhitzen mit Magnesium zu Phosphiden reduziert, die beim Anhauchen den charakteristischen, lauchartigen Geruch von Phosphorwasserstoff liefern, z. B.:

$$Ca_3P_2O_8 + 8\,Mg = 8\,MgO + Ca_3P_2$$
$$Ca_3P_2 + 6\,HOH = 3\,Ca(OH)_2 + 2\,PH_3$$

Phosphor P = 31, Mol.-Gew. (P_4) = 124.

Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nur in Form von Phosphaten, von denen das Calciumphosphat das wichtigste ist. Hexagonal kristallisierend kommt es als Apatit

$[(PO_4)_3(ClF)Ca_5]$ und in unreinem Zustande als Phosphorit vor, der als Düngmittel eine sehr verbreitete Verwendung findet. Das Calciumphosphat ist ein wesentlicher Bestandteil der Knochen und Pflanzensamen.

Ein weiteres interessantes Vorkommen des Phosphors ist das Grünbleierz oder der Pyromorphit (siehe Seite 153), isomorph dem Apatit, Vanadinit, Mimetesit.

Eigenschaften. Der Phosphor tritt in drei allotropischen Modifikationen auf:

a) als gewöhnlicher oder farbloser Phosphor,
b) als roter, kristallinischer Phosphor,
c) als schwarzer, kristallinischer Phosphor.

Der gewöhnliche Phosphor ist giftig, in reinem Zustande farblos (er wird am Lichte gelb und überzieht sich allmählich mit einer Schicht von rotem Phosphor), schmilzt bei 44° C und entzündet sich bei 60° C an der Luft, weshalb er unter Wasser aufbewahrt werden muß, ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Äther. Durch Salpetersäure wird er leicht zu Phosphorsäure oxydiert:

$$3\,P_4 + 20\,HNO_3 + 8\,H_2O = 12\,H_3PO_4 + 20\,NO$$

Der rote Phosphor ist kristallinisch (hexagonal, rhomboedrisch) und bildet sich beim Erhitzen des farblosen Phosphors auf ca. 250° C bei Luftabschluß. Er ist nicht giftig, löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff und entzündet sich erst bei 256° C. Er leuchtet nicht im Dunkeln, oxydiert sich daher nicht an der Luft, wird aber leicht durch Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert.

Den schwarzen Phosphor erhält man, indem man roten Phosphor und Blei im zugeschmolzenen Rohr auf Rotglut erhitzt und die Masse nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei das Blei gelöst wird und der schwarze Phosphor zurückbleibt, der beim Erhitzen auf 360° C in farblosen Phosphor übergeht.

Der Phosphor kommt in vielen organischen Substanzen vor. Um ihn darin nachzuweisen, erhitzt man die Verbindung im Rohr mit rauchender Salpetersäure, wobei die organische Verbindung zerstört und der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert wird, die man mittels der oben geschilderten Reaktionen nachweist.

Die arsenige- und Arsensäure sind bereits auf Seite 177 und 182 besprochen worden, ebenso die Chromsäure Seite 84.

Thioschwefelsäure $SO_2\begin{matrix}-SH\\-OH\end{matrix}$

Diese sehr unbeständige Säure zerfällt in verdünnter wässeriger Lösung bald in schweflige Säure und Schwefel:

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$$

Versetzt man die wässerige Lösung eines Thiosulfates mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so bleibt die Lösung kurze Zeit klar, trübt sich aber bald unter Abscheidung von Schwefel, der sich durch die gelbe Farbe auszeichnet. (Meistens ist der durch Fällung erhaltene Schwefel weiß.)

Beständiger als die Thioschwefelsäure sind ihre Salze, die Thiosulfate.

Bildung der Thiosulfate.

1. Durch Kochen von Schwefel mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyd:

$$4\,S + 6\,NaOH = 2\,Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O$$

Diese Reaktion ist das Analogon derjenigen, bei welcher Chlor (Brom, Jod) und Phosphor auf Hydroxyde einwirken unter Bildung von Chlorid und Hypochlorit, Phosphid (Phosphorwasserstoff) und Hypophosphit (vgl. Seite 246 und 290).

2. Durch Kochen von Sulfiten mit Schwefel:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

3. Durch Behandeln von Alkalipolysulfiden mit Alkalisulfit in der Kälte:

$$Na_2S_5 + 4\,Na_2SO_3 = 4\,Na_2S_2O_3 + Na_2S$$

4. Durch Oxydation von Polysulfiden:

$$2\,Na_2S_2 + 3\,O_2 = 2\,Na_2S_2O_3$$

Diese Reaktion verläuft beim Kochen der Lösungen von Polysulfiden an der Luft, ebenso bei längerem Stehenlassen. Gelbes Schwefelammonium wird unter Schwefelabscheidung beim Stehen an der Luft in Ammoniumthiosulfat verwandelt.

Die Thiosulfate sind in wässeriger Lösung, bei Abwesenheit von Kohlensäure, recht gut haltbar. Bei Gegenwart von Kohlensäure werden sie allmählich unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Das wichtigste Handelssalz ist das Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$).

Löslichkeitsverhältnisse. Die Thiosulfate der Alkalien, des Zinks und des Kadmiums sind in Wasser leicht, die übrigen schwer löslich; viele lösen sich im Überschuß von Alkalithiosulfat unter Bildung von komplexen Salzen.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumthiosulfat.

1. **Schwefelsäure.** Sowohl verdünnte als konzentrierte Schwefelsäure zersetzt Thiosulfate unter Abscheidung von gelbem Schwefel.

2. **Silbernitrat** erzeugt eine weiße Fällung, welche rasch gelb, braun und zuletzt schwarz wird, indem sich Schwefelsilber abscheidet:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,AgNO_3 = 2\,NaNO_3 + Ag_2S_2O_3$$
$$\text{und}\quad Ag_2S_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + Ag_2S$$

Das Silberthiosulfat ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich. Es bildet sich zunächst das schwer lösliche $Na[AgS_2O_3]$:

$$Ag_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 = 2\,Na[AgS_2O_3]$$

welches sich in mehr Natriumthiosulfat, unter Bildung des löslichen, komplexen Salzes $[Ag_2(S_2O_3)_3]Na_4$ leicht löst:

$$2\,[AgS_2O_3]Na + Na_2S_2O_3 = [Ag_2(S_2O_3)_3]Na_4$$

Durch Kochen der Lösung scheidet sich Schwefelsilber aus:

$$2\,Na[AgS_2O_3] = Na_2SO_4 + SO_2 + S + Ag_2S$$

Wie das Silber, so spalten sich viele andere Metalle, vorzüglich die der H_2S-Gruppe, als Sulfid aus dem Thiosulfat ab. So werden Blei-, Merkuro- und Zinnsalze in der Hitze leicht in Sulfide verwandelt. [1])

3. **Baryumchlorid** im Überschuß erzeugt eine weiße, kristallinische Fällung von Baryumthiosulfat, [2]) das in kaltem Wasser schwer (480 Teile Wasser von 18° C lösen 1 Teil BaS_2O_3), in heißem leicht löslich ist.

4. **Strontiumchlorid** erzeugt nur aus konzentrierten Lösungen eine weiße kristallinische Fällung, die in Wasser leicht löslich ist (3·7 Teile Wasser von 18° C lösen 1 Teil SrS_2O_3).

5. **Bleiacetat** fällt weißes Bleithiosulfat, löslich im Überschuß von Alkalithiosulfat. Beim Kochen entsteht ein voluminöser Niederschlag, bestehend aus Bleisulfid und Bleisulfat.

6. **Jodlösung** wird von Thiosulfatlösungen entfärbt:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = 2\,NaJ + \underset{\text{Natriumtetrathionat}}{Na_2S_4O_6}$$

Elektrochemisch erklärt sich diese Reaktion wie folgt:

$$2\,\overline{S_2O_3} + J_2 = \overline{S_4O_6} + \overline{J} + \overline{J}$$

Die negativen Anionen (S_2O_3) übertragen der unelektrischen Jodmolekel je eine negative Ladung, wodurch diese in Ionen über-

[1]) Zeitschrift für anorg. Ch. XXVIII, S. 223 (1902).
[2]) Reiben der Gefäßwände beschleunigt das Entstehen des Niederschlages.

geführt werden, während je zwei S_2O_3-Reste zusammentreten unter Bildung von S_4O_6-Ionen.

Ganz anders als Jod wirken Chlor und Brom[1]), wenn sie im Überschuß vorhanden sind, auf Thiosulfate ein. Leitet man Chlor (oder Brom) in eine wässerige Natriumthiosulfatlösung ein, so findet eine reichliche Ausscheidung von Schwefel statt, die beim weiteren Einleiten verschwindet:

$$Na_2S_2O_3 + H_2O + Cl_2 = 2\,NaCl + H_2SO_4 + S$$
$$\text{und } S + 4\,H_2O + 3\,Cl_2 = 6\,HCl + H_2SO_4$$

Ähnlich wie das Jod wirken andere schwache Oxydationsmittel auf Thiosulfate ein; so erzeugt

7. **Ferrichlorid** in Natriumthiosulfatlösungen zunächst eine dunkelviolette Färbung (vielleicht Ferrithiosulfat), welche nach einiger Zeit verschwindet unter Hinterlassung einer farblosen Lösung. Die Lösung enthält dann Ferrochlorid und Natriumtetrathionat:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,FeCl_3 = 2\,NaCl + 2\,FeCl_2 + Na_2S_4O_6$$

Ähnlich wie das Ferrichlorid wirken:

8. **Cuprisalze**, die zu farblosen Cuprosalzen reduziert werden, ebenfalls unter Bildung von Natriumtetrathionat:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,CuSO_4 = Na_2SO_4 + Cu_2SO_4 + Na_2S_4O_6$$

Das unbeständige Cuprosulfat wirkt sofort auf mehr Thiosulfat ein unter Bildung von Natriumcuprothiosulfat:

$$Cu_2SO_4 + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2SO_4 + [Cu_2(S_2O_3)_2]Na_2$$

Versetzt man die farblose Lösung des Cuprosalzes mit Kalilauge, so entsteht manchmal sofort, oft aber erst nach einigem Stehen, rasch beim Erhitzen, gelbes Cuprohydroxyd, das beim Kochen dunkler wird.

Säuert man die Lösung an und kocht, so scheidet sich schwarzes Cuprosulfid aus.

Auch gibt die farblose Lösung des Cuprosalzes mit Ferrocyankalium eine fast weiße (meist schwach hellrötliche) Fällung von Cuproferrocyanid.

9. **Naszierender Wasserstoff** (Zink und Salzsäure) entwickelt Schwefelwasserstoff.

10. **Zinksalze** erzeugen keine Fällung (Unterschied von Sulfiden).

11. **Zinksulfat und Nitropussidnatrium** erzeugen keine Rötung (Unterschied von Sulfiten).

---

[1]) Vergl. Seite 258.

H_2SO_3 $H_2S_2O_3$

Nachweis der schwefligen Säure und Thioschwefelsäure neben Schwefelwasserstoff.

Die drei Säuren seien als Alkalisalze in Lösung vorhanden. Man versetzt die mäßig konzentrierte Lösung mit Zinksulfat und filtriert das entstandene Zinksulfid ab. Das Filtrat versetzt man mit Strontiumnitratlösung und läßt über Nacht stehen, filtriert das ausgeschiedene Strontiumsulfit ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser aus. Übergießt man das Strontiumsulfit auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure, so geht schweflige Säure in Lösung, welche durch die Entfärbung von Jodlösung erkannt wird. Im Filtrat von Strontiumsulfit befindet sich das Thiosulfat, das durch Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen an dem ausgeschiedenen Schwefel erkannt wird.

Löslichkeit der Sulfite und Thiosulfate der alkalischen Erden in Wasser nach Autenrieth und Windaus.[1])

	Sulfit	Thiosulfat
Calcium	1 : 800	1 : 2
Strontium	1 : 30000	1 : 3·7
Baryum	1 : 46000	1 : 480

Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen der Thiosulfate der Alkalien bei Luftabschluß entstehen Sulfat und Polysulfid, das in Sulfid und Schwefel zerfällt:

$$\begin{array}{l} |Na_2|\overline{S}|SO_3 \\ |Na_2|S|SO_3 \\ |Na_2|S|SO_3 \end{array} = 3\,Na_2SO_4 + Na_2S_5$$

$$\overline{Na_2\,S\,S}\,|\overline{OOO}$$

und $$Na_2\,S_5 = \overline{Na_2S} + 4\,S$$

Führt man diese Reaktion im Glührohr aus, so erhält man ein Sublimat von Schwefel (Unterschied von Sulfiten); der Rückstand entwickelt auf Zusatz von Säure Schwefelwasserstoff.

Gruppe V.

Silbernitrat erzeugt weder in saurer noch in neutraler Lösung eine Fällung.

Baryumchlorid ebenso.

[1]) Vergl. Zeitschrift für analyt. Chemie, 1898, S. 295.

Anmerk. 1) bichromat. auf Kalibichr. 4) Lösungen eines Nitrates 4) Gegenwart von viel HCl zu Ferrochlorid wird Lösung zu Ferridchlorid oxydiert zu die HNO_3 zu Stickoxyd reduziert.
$2KNO_3 + 6FeCl_2 + 8HCl = 2KCl + 2NO + 4H_2O + 6FeCl_3$.

2) alt Nitromuriat $K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4HNO_3$.

Salpetersäure HNO_3.

Vorkommen. In kleineren Mengen findet sich die Salpetersäure als Nitrat überall in der Natur; so als Ammonsalz in der Atmosphäre und in der Ackererde, als Calciumsalz in alten Mauern; in großen Mengen in einigen regenlosen Gegenden, wie in Chile als Chili- oder Natronsalpeter.

Die Salpetersäure ist das Endprodukt der Oxydation des Ammoniaks; sie findet sich daher überall dort, wo sich durch Fäulnis stickstoffhaltiger, organischer Substanzen Ammoniak bildet. Unter Mitwirkung von Mikroorganismen (Monas nitrificans, nach Winogradsky) wird das Ammoniak zuerst in salpetrige Säure:

$$2\,NH_3 + 3\,O_2 = 2\,H_2O + 2\,HNO_2$$

und durch weitere Oxydation in Salpetersäure verwandelt:

$$2\,HNO_2 + O_2 = 2\,HNO_3$$

Eigenschaften. Die reine Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, vom spez. Gew. 1·54 bei 20° C. Sie beginnt bei 86° C unter Zersetzung zu sieden und spaltet Anhydrid ab, welches sofort in NO_2 und Sauerstoff zerfällt (braune Dämpfe). Durch das stetige Entweichen von N_2O_5 wird die zurückbleibende Säure immer verdünnter, der Siedepunkt immer höher, bis er bei 120·5° C konstant bleibt; es destilliert von nun an eine 68%ige Säure vom spez. Gew. 1·414 über. Destilliert man eine verdünntere Säure, so entweicht zuerst Wasser, der Siedepunkt steigt stetig, bis wiederum bei 120·5° C konstant siedende 68%ige Säure überdestilliert.

Die rote, rauchende Salpetersäure erhält man durch Einleiten von NO_2 in die farblose konzentrierte Säure. Sie besitzt im höchstkonzentrierten Zustande ein spez. Gew. von 1·55.

Versetzt man sie mit Wasser, so färbt sie sich grün und es entweichen Dämpfe von Stickoxyd, die sich an der Luft braun färben. Es wird dabei das aufgelöste NO_2, oder vielmehr N_2O_4, als gemischtes Anhydrid, zunächst in Salpetersäure und salpetrige Säure verwandelt:

$$\begin{matrix} N{=}O \\ >O \\ N{=}O \\ \diagdown O \end{matrix} + \begin{matrix} O-H \\ | \\ H \end{matrix} = HNO_3 + HNO_2$$

und die salpetrige Säure, infolge der Reaktionswärme, zum Teil unter Stickoxydentwicklung in Salpetersäure übergeführt:

$$3\,HNO_2 = H_2O + HNO_3 + 2\,NO$$

und

$$NO + O = NO_2 \text{ (braune Dämpfe).}$$

Die Salpetersäure ist ein starkes Oxydationsmittel (vergl. Seite 4). Sie ist einbasisch und nächst den Halogenwasser-

stoffsäuren die stärkste Säure.[1]) Sie bildet beständige Salze, die alle in Wasser löslich sind; einige werden durch viel Wasser in basische Salze verwandelt (siehe Wismut- und Quecksilbersalze), die in Wasser unlöslich, aber in Salpetersäure löslich sind.

Reaktionen auf nassem Wege.

Da die Salpetersäure keine unlöslichen Salze bildet, so kann sie nicht durch Fällungsreaktionen nachgewiesen werden; sämtliche Reaktionen gründen sich auf ihre oxydierende Wirkung.

Man muß dabei mit großer Vorsicht zu Werke gehen, weil andere oxydierende Substanzen ähnliche, ja unter Umständen, dieselben Reaktionen geben können.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** gibt keine Reaktion (Unterschied von salpetriger Säure).

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** entwickelt beim Erhitzen mit allen Nitraten gelbliche bis braune Dämpfe (NO_2) von charakteristischem, stechendem Geruche.

3. **Silbernitrat** und **Baryumchlorid** geben keine Fällung.

4. **Ferrosalze** werden durch Salpetersäure unter Bildung von Stickoxyd (NO) oxydiert. Geschieht die Reaktion in der Kälte, so verbindet sich das Stickoxyd mit dem überschüssigen Ferrosalz unter Bildung von dunkelbraun gefärbten, äußerst labilen Verbindungen FeX_2, NO. In der Wärme spalten sich diese Verbindungen in Ferrosalz und Stickoxyd, das entweicht; die braune Farbe verschwindet. Wendet man zu wenig Ferrosalz an, d. h. ist die Salpetersäuremenge mehr als genügend, um das Ferrosalz in Ferrisalz zu verwandeln, so wird die braune Färbung nur vorübergehend sichtbar, weil das entstandene Ferrisalz keine Verbindungen mit Stickoxyd eingeht.

Die sich abspielende Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

und wird am besten wie folgt ausgeführt:

Man löst die auf Salpetersäure zu prüfende Substanz in möglichst wenig Wasser im Reagensglas, fügt eine kalt gesättigte Ferrosulfatlösung[2]) hinzu, mischt und unterschichtet mit konzentrierter Schwefelsäure, indem man das Reagensglas neigt und die Schwefel-

HNO_3 gibt diese Reaktion. Diese Reaktion aber [illegible] Zusatz von konzentr. H_2SO_4 ein.

[1]) Vergl. Seite 12.

[2]) Die Ferrosulfatlösung bereitet man durch Kochen von Eisenvitriol mit Wasser. Dabei scheidet sich meistens basisches Ferrisulfat ab; dieses bringt man durch Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Lösung und kühlt ab.

säure sorgfältig längs der Gefäßwandung eingießt. Ist Salpetersäure zugegen, so wird an der Berührungszone beider Flüssigkeiten die Braunfärbung deutlich zum Vorschein kommen.

Salpetrige Säure gibt mit der schwach sauren Ferrosulfatlösung dieselbe Reaktion mit dem Unterschiede, daß sie ohne Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eintritt.

5. **Indigolösung** wird in der Wärme durch Salpetersäure, wie durch viele andere Oxydationsmittel entfärbt.

6. **Jodkalium** wird durch verdünnte, reine Salpetersäure nicht zersetzt. (Unterschied von salpetriger Säure.)

Versetzt man aber die Lösung eines Nitrates mit Jodkalium, einigen Tropfen Säure (am besten Essigsäure) und etwas Zink, so wird die Salpetersäure rasch zu salpetriger Säure reduziert, die alsdann auf den Jodwasserstoff zersetzend einwirkt; die Lösung färbt sich, infolge von ausgeschiedenem Jod, gelb. Durch Schütteln der Lösung mit Schwefelkohlenstoff färbt sich letzterer rotviolett, [1]) (auch durch die Blaufärbung von Stärkelösung läßt sich die Anwesenheit des Jodes konstatieren).

Der Vorgang wird durch folgende Gleichungen versinnlicht:

$$Zn + 2\,C_2H_4O_2 = Zn(C_2H_3O_2)_2 + H_2$$
$$2\,HNO_3 + 2\,H_2 = 2\,H_2O + 2\,HNO_2$$
$$2\,HNO_2 + 2\,HJ = 2\,H_2O + 2\,NO + J_2$$

7. **Diphenylaminreaktion.** (Die Lungesche Probe.) Das Reagens [2]) wird bereitet durch Auflösen von 0·5 *gr* Diphenylamin in 100 *ccm* reiner, konzentrierter Schwefelsäure mit Zusatz von 20 *ccm* Wasser.

Ausführung der Probe. In ein Reagensglas bringt man einige Kubikzentimeter der Diphenylaminlösung und überschichtet sorgfältig mit der auf Salpetersäure zu prüfenden Lösung. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht an der Berührungszone beider Flüssigkeiten nach wenigen Minuten eine kornblumenblaue Färbung.

Diese höchst empfindliche Reaktion ist leider keine spezifische auf Salpetersäure, denn sie tritt auch bei Anwesenheit von sal-

---

[1]) Wenn man das Jod mittels Schwefelkohlenstoffs nachweisen will, so darf man unter keinen Umständen den Schwefelkohlenstoff vor der Einwirkung des Zinks der sauren Nitrat-Jodkaliumlösung zusetzen, denn in diesem Falle findet meistens keine Jodausscheidung statt, weil der naszierende Wasserstoff zum Teil verwendet wird, um den Schwefelkohlenstoff in Thioformaldehyd und Schwefelwasserstoff zu verwandeln, welch letzterer eventuell ausgeschiedenes Jod wiederum in Jodwasserstoff verwandelt:

$$CS_2 + 2\,H_2 = CH_2S + H_2S$$
$$H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S$$

[2]) Lunge, Zeitschrift für angew. Chemie, 1894, Heft 12.

petriger Säure, Chlor-, Selensäure, Ferrisalzen und vielen anderen Oxydationsmitteln ein.

Bei Abwesenheit von Selensäure und Ferrisalzen eignet sie sich, um Schwefelsäure auf einen etwaigen Gehalt an Stickstoffsäuren zu prüfen. In diesem Falle bringt man die zu prüfende konzentrierte Schwefelsäure zuerst ins Reagensglas und überschichtet mit der spezifisch leichteren Diphenylaminlösung. Bei Anwendung von 1 *ccm* einer Säure, die $^1/_{20}$ *mgr* Stickstoff im Liter enthält, tritt die Reaktion noch sehr deutlich ein.

8. **Brucinreaktion.** Das Reagens[1]) bereitet man durch Lösen von 0·2 *gr* Brucin in 100 *ccm* konzentrierter, reiner Schwefelsäure.

Ausführung der Probe. Die auf Salpetersäure zu prüfende Lösung wird mit dem dreifachen Volumen konzentrierter, reiner Schwefelsäure versetzt und 1 *ccm* der Brucinlösung hinzugefügt, wobei eine rote Färbung auftritt, die schnell in Orange-, dann langsamer in Zitronen- oder Goldgelb und schließlich in Grüngelb übergeht.

Salpetrige Säure gibt diese Reaktion nicht, vorausgesetzt, daß dieselbe als Nitrose vorliegt, d. h. gelöst in konzentrierter Schwefelsäure. Wässerige Nitritlösungen geben beim Ansäuern mit Schwefelsäure immer Salpetersäure (vergl. Seite 276) in kleinen Mengen und deshalb auch die Brucinreaktion.

9. **Zink in alkalischer Lösung** reduziert Nitrate zu Ammoniak.

Kocht man eine Nitratlösung mit Zinkstaub und einem Alkali, so findet eine reichliche Ammoniakentwicklung statt.

$$KNO_3 + 4\,Zn + 7\,KOH = 4\,Zn(OK)_2 + 2\,H_2O + NH_3$$

Viel schneller als Zink wirkt die Devardasche Legierung auf Zusatz eines einzigen Tropfens Natronlauge.

Diese Reaktion eignet sich vortrefflich, um Salpetersäure neben Chlorsäure nachzuweisen. (Vergl. Seite 332.)

Nachweisung der Salpetersäure neben salpetriger Säure.

Außer der Lunge-Lwoffschen, besitzen wir keine zuverlässige qualitative Methode, um kleine Spuren Salpetersäure neben größeren Mengen salpetriger Säure in wässeriger Lösung nachzuweisen. Man hat eine Menge Methoden vorgeschlagen, welche auf der Zerstörung der salpetrigen Säure beruhen, allein sie führen alle nur annähernd zum Ziel, weil vor der Zerstörung der salpetrigen Säure diese letztere zuerst durch

[1]) Lunge, Zeitschrift für angew. Chemie, 1894, Heft 12.

eine Säure in Freiheit gesetzt wird, wobei stets ein geringer Teil in Salpetersäure übergeht, welche dann nachgewiesen werden kann, obwohl ursprünglich keine Salpetersäure zugegen war.

Große Mengen Salpetersäure neben salpetriger Säure weist man am besten nach der Methode von Piccini[1]) nach, indem man die konzentrierte Lösung der Salze der beiden Säuren mit einer konzentrierten Harnstofflösung versetzt und mittels einer Pipette mit verdünnter Schwefelsäure unterschichtet. Dabei findet eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt, die nach wenigen Minuten aufhört:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{CO(NH_2)_2} + 2\,HNO_2 = CO_2 + 3\,H_2O + 2\,N_2$$

Hat die Gasentwicklung aufgehört, so weist man die Salpetersäure mittels der Diphenylaminreaktion nach.

Bemerkung. Bei der Zerstörung der salpetrigen Säure mit Harnstoff, verläuft die Reaktion nicht so schnell, als daß sich nicht Spuren von Salpetersäure nach der folgenden Gleichung bildeten:

$$3\,HNO_2 = H_2O + HNO_3 + 2\,NO$$

Mit dem entweichenden Stickstoff[2]) kann man immer ganz deutlich die salpetrigen Dämpfe riechen, oft durch Jodkaliumstärkepapier erkennen und in der Lösung die gebildete Salpetersäure mittels der Lungeschen Diphenylaminprobe nachweisen. Auch durch stundenlanges Kochen einer Alkalinitritlösung mit neutraler Salmiaklösung wird die salpetrige Säure zerstört; dabei bilden sich aber stets nachweisbare Mengen Salpetersäure.[3])

Tritt also die Diphenylaminreaktion sehr intensiv, nach Zerstörung der vorhandenen salpetrigen Säure mit Harnstoff auf, so kann man auf Anwesenheit von Salpetersäure schließen; tritt aber die Reaktion nur schwach auf, so darf man nicht auf Anwesenheit der Salpetersäure schließen, weil bei der Zerstörung der salpetrigen Säure stets Salpetersäure gebildet wird.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Glühen von Nitraten der Alkalien werden dieselben unter Abgabe von Sauerstoff in Nitrit verwandelt, das durch stärkeres Glühen in Oxyd übergeht:

$$KNO_3 = KNO_2 + O$$
$$2\,KNO_2 = K_2O + 2\,NO + O$$

---

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie. XIX, 354.

[2]) Sogar bei 0° C und im Kohlendioxydstrom findet diese Reaktion merklich statt.

[3]) Durch Eindampfen mit Ammonkarbonat geht die Zersetzung kaum von statten.

Alle Nitrate verpuffen beim Erhitzen auf der Kohle. Unter Verpuffung versteht man nicht etwa eine Explosion oder ein Fortspringen der Substanz infolge einer Dekrepitation, sondern eine rasche Verbrennung der Kohle, bedingt durch den entwickelten Sauerstoff.

Chlorsäure $HClO_3$.

Die freie Chlorsäure ist höchst unbeständig und zerfällt schon bei 40° C unter Abgabe von Chlor und Sauerstoff und Bildung von Perchlorsäure:

$$\begin{array}{r|l} \overline{HO} & ClO_2 \\ H & ClO_2O \\ \hline H & ClO_3 \end{array} = H_2O + 2\,ClO_2 + HClO_4$$

und $$2\,ClO_2 = Cl_2 + 2\,O_2$$

Die Salze der einbasischen Chlorsäure, die Chlorate, sind recht beständig und alle leicht löslich in Wasser. Sie werden erhalten durch Einleiten von Chlor in heiße, nicht zu konzentrierte Alkalihydroxydlösungen.[1])

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** setzt aus den Chloraten die Chlorsäure in Freiheit, die, wie oben angegeben, nach und nach unter Abspaltung von Chlor und Sauerstoff in Perchlorsäure übergeht. Die Lösung wirkt daher bleichend,[2]) besonders leicht in der Wärme. Die neutralen Salze bleichen nicht. (Unterschied von Hypochloriten.)

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** setzt aus allen Chloraten grüngelbes Chlordioxyd frei, das bei geringem Erwärmen auf das heftigste explodiert:

$$3\,KClO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,KHSO_4 + HClO_4 + 2\,ClO_2 + H_2O$$

3. **Silbernitrat und Baryumchlorid** geben keine Fällung.

4. **Naszierender Wasserstoff** reduziert Chlorate in saurer, alkalischer und in neutraler Lösung zu Chloriden.

Die Reduktion in saurer Lösung nimmt man mit Zink und verdünnter Schwefelsäure oder mit schwefliger Säure vor:

$$HClO_3 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + HCl$$

In alkalischer oder neutraler Lösung[3]) geschieht die Reduktion durch Kochen mit Zinkstaub oder weit besser mit der Devardaschen Legierung (Seite 6):

$$KClO_3 + 3\,Zn + 3\,H_2O = 3\,Zn(OH)_2 + KCl$$

[1]) F. Winteler, Zeitschrift f. anorg. Ch. 33 (1902), S. 188.

[2]) Die Lösung färbt Jodkaliumstärke blau, und zwar um so rascher je mehr Schwefelsäure und Chlorsäure vorhanden sind. Bei sehr großer Verdünnung bleibt die Reaktion lange aus.

[3]) In neutraler Lösung findet die Reduktion nur sehr langsam statt.

Filtriert man vom Zinkstaub (oder vom Kupfer, bei Anwendung der Devardaschen Legierung) ab, säuert mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat, so entsteht die charakteristische käsige Fällung des Silberchlorids.

5. **Konzentrierte Salzsäure** zersetzt alle Chlorate unter Chlorentwicklung:

$$KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 3\,H_2O + 3\,Cl_2$$ [1])

6. **Ferrosalze.** Durch Kochen von Chloraten mit Ferrosalzen, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, findet rasch vollständige Reduktion zu Chlorid statt:

$$KClO_3 + 3\,H_2SO_4 + 6\,FeSO_4 = 3\,H_2O + KCl + 3\,Fe_2(SO_4)_3$$

(Unterschied von Perchlorsäure).

7. **Diphenylamin** wie bei Salpetersäure.

Nachweis von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Chlorsäure nebeneinander.

I. Man konstatiert zunächst die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure durch Fällung eines kleinen Teiles der Lösung mit Silbernitrat; eine weiße Fällung von Chlorsilber zeigt die Chlorwasserstoffsäure an. Den Rest der Lösung versetzt man mit Silbersulfat, bis keine weitere Fällung von Chlorsilber erfolgt und filtriert. Das Filtrat kocht man mit etwas Kalilauge, um etwa vorhandenes Ammoniak zu vertreiben, versetzt mit ein wenig Devardascher Legierung und kocht; Salpetersäure gibt sich durch Ammoniakentwicklung zu erkennen. Man filtriert vom Kupfer etc. ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat. Eine Fällung von Chlorsilber zeigt die Anwesenheit von Chlorsäure an.

II. Man prüft in einer Probe der Lösung durch Zusatz von überschüssigem Silbernitrat auf Chlorwasserstoffsäure, filtriert und versetzt das Filtrat mit etwas verdünnter schwefliger Säure, wobei von neuem eine Fällung von Chlorsilber entsteht, wenn Chlorsäure zugegen war.

Eine zweite Probe der Lösung prüft man wie oben mit der Devardaschen Legierung auf Salpetersäure.

---

[1]) Diese Gleichung ist nicht ganz richtig, denn dem Chlor ist stets Chlordioxyd beigemengt; die richtige Zersetzungsgleichung ist die folgende:

$$4\,KClO_3 + 12\,HCl = 4\,KCl + 6\,H_2O + 9\,Cl + 3\,ClO_2$$

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Chlorate entwickeln beim Glühen Sauerstoff und hinterlassen Chlorid. Durch Erhitzen auf der Kohle tritt Verpuffung ein.

Perchlorsäure (Überchlorsäure) $HClO_4$.

Die freie Perchlorsäure wird erhalten durch Destillation des Kaliumperchlorates mit konzentrierter Schwefelsäure. Man erhält so das kristallinisch erstarrende Hydrat $HClO_4 + H_2O$ und beim Erhitzen desselben auf 110° C destilliert die wasserfreie, flüssige, an der Luft stark rauchende Säure über, während ein bei 203° C siedendes öliges Hydrat $HClO_4 + 2\,H_2O$ zurückbleibt.

Die konzentrierte Säure ist höchst gefährlich und zersetzt sich oft von selbst unter Explosion. In wässeriger Lösung läßt sie sich ganz gefahrlos aufbewahren.

Die Salze der einbasischen Perchlorsäure, die Perchlorate, sind außerordentlich beständig.

Das Kaliumsalz wird aus dem Chlorat erhalten. Beim Schmelzen desselben findet im Anfange eine lebhafte Sauerstoffentwicklung statt, welche indessen bald nachläßt; die Schmelze wird dickflüssig und besteht alsdann aus Chlorkalium und Kaliumperchlorat $2\,KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$, welch letzteres, wegen seiner geringen Löslichkeit, vom leicht löslichen Chlorkalium durch Umkristallisation getrennt werden kann.

Löslichkeitsverhältnisse. Alle Perchlorate sind in Wasser löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

Die Perchlorsäure wird weder durch konzentrierte Schwefelsäure angegriffen, noch durch Zinkstaub, Devardasche Legierung, schweflige Säure und saure Ferrosalzlösungen zu Chlorid reduziert. (Unterschied von Chlorsäure.)

Kaliumsalze fällen weißes, kristallinisches $KClO_4$ (siehe Seite 45).

Silbernitrat und Baryumchlorid geben keine Fällung.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen auf der Kohle verpuffen die Perchlorate; beim Schmelzen entwickeln sie Sauerstoff und hinterlassen Chlorid, das, in Wasser gelöst, die Reaktionen der Chlorwasserstoffsäure gibt.

Perschwefelsäure (Überschwefelsäure)

$$\begin{array}{l} SO_2 - OH \\ SO_2 - O \\ \quad\quad\quad | \\ SO_2 - O \\ SO_2 - OH \end{array}$$

Die reine Perschwefelsäure ist nicht bekannt, wohl aber ihre Lösung in Schwefelsäure. Sie wurde zuerst von H. Marshall[1]) durch Elektrolyse von mäßig verdünnter Schwefelsäure, unter starker Abkühlung dargestellt. Bei diesem Vorgange wird die Schwefelsäure gemäß der Gleichung:

$$\begin{array}{l} H_2SO_4 = \overset{+}{H} + \overset{-}{HSO_4} \\ H_2SO_4 = H + HSO_4 \end{array}$$

in Wasserstoff- und HSO_4-Ionen zerlegt, wovon je zwei der letzteren an der Anode zusammentreten, unter Bildung der Perschwefelsäure. Ganz analog wird das Ammoniumpersulfat, das Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Persulfate, gewonnen.

Die wichtigsten Salze sind: das Ammonium-, Kalium- und Baryumsalz. $(NH_4)_2S_2O_8$, leicht löslich in Wasser und monosymmetrisch kristallisierend; $K_2S_2O_8$, schwer löslich in kaltem Wasser, löslicher in heißem Wasser, wird durch rasches Abkühlen der Lösung in säulenförmigen Kristallen erhalten; $BaS_2O_8 + 4\,H_2O$ entsteht durch Verreiben von Ammoniumpersulfat mit Baryumhydroxyd; es ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

Reaktionen.

Man verwende eine Lösung von Ammoniumpersulfat.

1. Wasser. Alle Persulfate zerfallen in wässeriger Lösung, in der Kälte langsam, in der Hitze rasch, in Sulfat, freie Schwefelsäure und Sauerstoff:

$$\begin{array}{l} KSO_4 \\ KSO_4 \end{array} + \begin{array}{l} H \\ H \end{array}\!\!>O = 2\,KHSO_4 + O$$

$$Ba\begin{array}{l} SO_4 \\ SO_4 \end{array} + \begin{array}{l} H \\ H \end{array}\!\!>O = BaSO_4 + H_2SO_4 + O$$

Ein großer Teil des Sauerstoffs entweicht als Ozon, leicht am Geruch und an der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier zu erkennen. Eine verdünnte Lösung von Ammonpersulfat zersetzt sich bei ca. 20° C langsam, ohne Sauerstoffentwicklung, indem dieser zur Oxydation eines Teiles des Stickstoffs zu Salpetersäure verwendet wird:

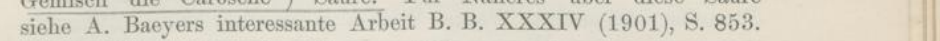
$$8\,(NH_4)_2S_2O_8 + 6\,H_2O = 14\,(NH_4)HSO_4 + 2\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3$$

[1]) Journ. Chem. Soc. 59, S. 771.

2. **Verdünnte Schwefelsäure** verhält sich wie Wasser.

3. **Konzentrierte Schwefelsäure.** Löst man ein festes Persulfat in konzentrierter Schwefelsäure bei 0°, so resultiert eine Flüssigkeit von stark oxydierenden Eigenschaften. Man nennt das so erhaltene Gemisch die Carosche [1]) Säure. Für Näheres über diese Säure siehe A. Baeyers interessante Arbeit B. B. XXXIV (1901), S. 853.

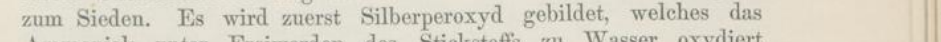
4. **Silbernitrat** gibt schwarzes Silberperoxyd:



$$2\,AgNO_3 + K_2S_2O_8 + 2\,H_2O = 2\,KHSO_4 + 2\,HNO_3 + Ag_2O_2$$

Versetzt man aber das Ammoniumpersulfat in konzentrierter Lösung mit Ammoniak und ganz wenig Silbersalz, so findet eine rasche Stickstoffentwicklung statt. Dabei erhitzt sich die Flüssigkeit zum Sieden. Es wird zuerst Silberperoxyd gebildet, welches das Ammoniak unter Freiwerden des Stickstoffs zu Wasser oxydiert (Katalyse). [2])

5. **Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Bleisalze** werden auf Zusatz von Alkalien zu schwarzen Peroxyden oxydiert:



$$Mn(OH)_2 + K_2S_2O_8 + H_2O = 2\,KHSO_4 + H_2MnO_3$$ [3])

Durch diese letzte Reaktion verhält sich die Perschwefelsäure genau wie Wasserstoffperoxyd. Sie unterscheidet sich aber wesentlich von dieser Verbindung dadurch, daß sie Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt, daß sie mit Titansulfat keine Gelbfärbung und mit Chromsäure kein Chromperoxyd gibt (vergl. Seite 48). Ferrosalze werden leicht zu Ferrisalzen, ebenso Cerosalze zu gelb gefärbten Cerisalzen oxydiert und letztere werden durch einen Überschuß des Persulfates, bei Anwesenheit von Schwefelsäure nicht wieder entfärbt (Unterschied von Wasserstoffperoxyd).

6. **Baryumchlorid** gibt in frisch bereiteten, kalten Lösungen nicht sofort eine Fällung, wohl aber nach einigem Stehen; beim Kochen scheidet sich sofort unlösliches Baryumsulfat aus.

Gruppe VI.

Silbernitrat erzeugt keine Fällung.

Baryumchlorid gibt weiße, in Säuren fast unlösliche Fällungen.

Schwefelsäure SO_4H_2.

Die reinste Schwefelsäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1·8384, die bei niedriger Temperatur fest wird.

[1]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1898, S. 845.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. XXXVII (1901), S. 255.
[3]) Vergl. auch Seite 120, sub. 8.

Unterwirft man diese Säure der Destillation, so wird sie stets zum Teil zersetzt; dabei entweichen schwere, weiße Dämpfe von SO_3 und es destilliert bei 338° eine 98%ige Säure über. Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels hat das spez. Gew. 1·83—1·84 und enthält 93—96% H_2SO_4. Sie ist häufig verunreinigt durch Bleisulfat, Selensäure, Platin, Palladium, arsenige Säure, Stickstoffsäuren und kleine Mengen organischer Substanzen, weshalb sie oft bräunlich gefärbt erscheint.

Die konzentrierte Schwefelsäure ist sehr hygroskopisch und wird daher zum Trocknen von Gasen etc. benützt.

Das Anhydrid der Schwefelsäure (SO_3) löst sich in konzentrierter Schwefelsäure auf unter Bildung der Pyroschwefelsäure ($H_2S_2O_7$), die bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, bei 35° schmilzt und bei höherer Temperatur leicht SO_3 abspaltet; sie raucht stark und heißt deshalb auch rauchende Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure ist zweibasisch und bildet neutrale und saure Salze.

Löslichkeitsverhältnisse der Sulfate. Die meisten Sulfate sind löslich in Wasser, schwer löslich ist das Calciumsulfat, sehr schwer das Strontium- und Bleisulfat und so gut wie unlöslich das Baryumsulfat. Außerdem sind verschiedene basische Sulfate (Hg. Bi. Cr.) in Wasser unlöslich, lösen sich aber meist leicht auf Zusatz von Säure.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Schwefelsäure** gibt selbstverständlich keine Reaktion.

2. **Silbernitrat** erzeugt in verdünnter Lösung keine Reaktion, in konzentrierter Lösung entsteht eine weiße, kristallinische Fällung (100 Teile Wasser lösen bei 18° 0·58 Teile Salz).

3. **Baryumchlorid** fällt aus den verdünnten Lösungen weißes, in Säuren unlösliches Baryumsulfat.

4. **Bleiacetat** fällt weißes Bleisulfat, löslich in konzentrierter Kalilauge, konzentrierter Schwefelsäure, Ammonacetat und Ammontartrat (vergl. Seite 159), auch in Natriumthiosulfat.

Um in den unlöslichen Sulfaten das SO_4-Ion nachzuweisen, behandelt man sie mit Soda, wobei unlösliches Karbonat und lösliches Natriumsulfat entsteht.

Bleisulfat (auch Calcium- und Strontiumsulfat) wird durch Kochen mit Sodalösung leicht zersetzt, Baryumsulfat auf diese Weise nur sehr unvollständig, leicht dagegen durch Schmelzen mit der vierfachen Sodamenge (vergl. Seite 67).

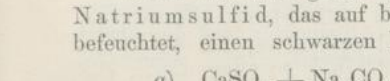
Durch naszierenden Wasserstoff (Zink und Säure) werden die Sulfate nicht reduziert.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die neutralen Salze der Alkalien schmelzen schwer, ohne Zersetzung, die sauren Sulfate der Alkalien sehr leicht unter Abgabe von Wasser und SO_3 (vergl. Seite 79).

Die Sulfate der alkalischen Erden und des Bleies erleiden beim Erhitzen keine Zersetzung. Die übrigen Sulfate werden mehr oder weniger stark zersetzt.

Alle Sulfate geben beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle Natriumsulfid, das auf blankes Silber gebracht und mit Wasser befeuchtet, einen schwarzen Fleck von Silbersulfid erzeugt: z. B.



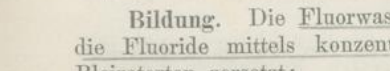
$$a)\quad CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$
$$b)\quad Na_2SO_4 + 2\,C = 2\,CO_2 + Na_2S$$
$$c)\quad 2\,Na_2S + 2\,Ag_2 + 2\,H_2O + O_2 = 4\,NaOH + 2\,Ag_2S$$

Man nennt diese Reaktion die Heparreaktion.

Fluorwasserstoffsäure HF.

Vorkommen. Der Fluorwasserstoff kommt in der Natur nur in Form von Fluoriden vor, deren wichtigstes der Fluorit (CaF_2) ist, regulär kristallisierend, von vollkommener oktaedrischer Spaltbarkeit. Ferner findet sich das Fluor in dem auf Grönland vorkommenden Kryolith ($[AlF_6]Na_3$) und in vielen Silikaten, wie Topas, Turmalin, Lepidolith, Apophyllit, Apatit u. a. m.

Bildung. Die Fluorwasserstoffsäure wird erhalten, indem man die Fluoride mittels konzentrierter Schwefelsäure in Platin- oder Bleiretorten zersetzt:



$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HF$$

Eigenschaften. Fluorwasserstoff ist bei Temperaturen über 20° C ein farbloses Gas, das sich durch Abkühlung leicht zu einer bei 19·4° C siedenden, leicht beweglichen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit kondensieren läßt. Die Dämpfe des Fluorwasserstoffs besitzen einen stechenden Geruch und sind außerordentlich giftig. Auf die Haut gebracht, erzeugt die Flusssäure sehr schmerzhafte Wunden. Von Wasser wird der Fluorwasserstoff sehr leicht gelöst. Beim Erhitzen der höchst konzentrierten, wässerigen Fluorwasserstoffsäure entweicht zuerst Fluorwasserstoffgas, dann destilliert eine ca. 36%ige Säure über.

Von allen Säuren unterscheidet sich die Fluorwasserstoffsäure durch ihre Fähigkeit Kieselsäure aufzulösen, eine Eigenschaft, die in

der Technik zum Ätzen von Glas, in der analytischen Chemie zum Nachweis des Fluors und der Kieselsäure, und ebenso zur Aufschließung von Silikaten dient.

Wegen der leichten Angreifbarkeit des Glases muß die Flußsäure in Platin-, Wachs- oder Hartgummiflaschen aufbewahrt und in Platin- oder Bleigefäßen dargestellt werden.

Die Auflösung der Kieselsäure in Flußsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$SiO_2 + 4\,HF = 2\,H_2O + SiF_4$$

und die Geschwindigkeit des Angriffs ist, je nach dem Grad der Verteilung der Kieselsäure, sehr verschieden.

So fand Mackintosh[1]) bei der Einwirkung von 9%iger Flußsäure im Überschuß auf Quarz- und Opalpulver, daß der Quarz nach einer Stunde 1·56%, der Opal dagegen 77·28% seines Gewichtes verloren hatte.

Übergießt man gefällte und geglühte Kieselsäure mit starker Flußsäure, so löst sie sich fast momentan unter Zischen und starker Erwärmung auf, während Quarzpulver nur ganz allmählich in Lösung geht.

Die meisten Silikate stehen in Bezug auf ihre Angreifbarkeit durch Flußsäure, zwischen der gefällten Kieselsäure und dem Quarz, doch gibt es eine Anzahl Silikate, die noch schwerer als Quarz und sogar einige die nur unvollständig durch Flußsäure aufgeschlossen werden.

Die Fluorwasserstoffsäure ist eine schwache einbasische Säure, welche Lackmus- rötet und Fernambukpapier gelb färbt, nach Art aller schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Essigsäure etc. Die Lösung der Alkalifluoride reagiert stark alkalisch.

Charakteristisch für die Flußsäure, ist ihre Fähigkeit sich mit Fluoriden, unter Erzeugung von sehr stabilen, komplexen Metallfluorwasserstoffsäuren zu verbinden, ganz ähnlich wie die Cyanwasserstoffsäure. So kennt man entsprechend dem Silberkaliumcyanid:

$$\underset{\text{Silberkalium cyanid}}{[Ag(CN)_2K]} : [AgF_2]H,\ [KF_2]H,\ [NaF_2]H \text{ und } [(NH_4)F_2]H$$

und entsprechend der Ferricyanwasserstoffsäure:

$$\underset{\text{Ferricyanwasserstoffsäure}}{[Fe(CN)_6]H_3} : [FeF_6]Na_3,\ [AlF_6]Na_3 \text{ u. a. m.}$$

Abweichend jedoch von den komplexen Cyanverbindungen, deren freie Säuren entweder gar nicht existieren oder höchst unbe-

[1]) J. B. Mackintosh, Chem. News 54, S. 102.

ständig sind, erweisen sich die entsprechenden Fluorverbindungen als mehr oder weniger beständig. Die Silberfluorwasserstoffsäure $[AgF_2]H$ zersetzt sich erst bei gelindem Erhitzen in Fluorsilber und Fluorwasserstoff und die entsprechenden Alkaliverbindungen erst beim Glühen; sie eignen sich deshalb vorzüglich zum Aufschließen von schwer zersetzbaren Silikaten, Zirkon- und Titanmineralien, die durch Fluorwasserstoff nur unvollständig aufgeschlossen werden.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Fluoride der Alkalien, des Silbers, Aluminiums, Zinns und des Quecksilbers sind in Wasser löslich. Unlöslich sind, oder wenigstens sehr schwer löslich, die Fluoride der alkalischen Erden, des Bleies, Kupfers und Zinks.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende für die Reaktionen 1, 2 und 3 gepulvertes Fluorcalcium und für die Reaktionen 4, 5, 6 und 7 eine Lösung von Fluornatrium.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** wirkt nur wenig ein.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** reagiert leicht in der Wärme unter Entwicklung von Fluorwasserstoff:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HF$$

Wird diese Reaktion im Reagensglas vorgenommen, so greift der Fluorwasserstoff das Glas an unter Bildung von flüchtigem Fluorsilicium und kieselfluorwasserstoffsauren Salzen, die aber durch die konzentrierte Schwefelsäure in Sulfat, Fluorwasserstoff und Fluorsilicium zersetzt werden:

$$\underset{\text{Natronglas}}{Na_2CaSi_6O_{14}} + 28\,HF = 14\,H_2O + Na_2SiF_6 + CaSiF_6 + 4\,SiF_4$$

$$\text{und } Na_2SiF_6 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HF + SiF_4$$
$$CaSiF_6 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HF + SiF_4$$

Das bei diesen Reaktionen entstehende Fluorsilicium ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das durch Wasser in Kieselsäure (Gallerte) und Fluorwasserstoffsäure gespalten wird:

$$1)\ SiF_4 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 4\,HF$$

Fluorsilicium aber verbindet sich leicht mit Fluorwasserstoff unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure:

$$2)\ SiF_4 + 2\,HF = [SiF_6]H_2$$

einer Verbindung, die durch Wasser nicht zersetzt wird. Es finden demnach bei der Einwirkung von SiF_4 auf Wasser die in Gleichung

1 und 2 dargestellten Vorgänge gleichzeitig statt; die Gesamtreaktion ist daher:

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 2\,[SiF_6]H_2$$

Erhitzt man also ein Fluorid im Reagensglas mit konzentrierter Schwefelsäure und läßt die entweichenden Dämpfe auf Wasser wirken, indem man einen befeuchteten Glasstab in das Reagensglas hält, so wird das Wasser am Glasstab getrübt. Man nennt diese Probe die Tetrafluoridprobe.

Bemerkung. Obwohl die Tetrafluoridprobe bei Anwendung größerer Fluoridmengen nie versagt, so bleibt sie bei gewissen fluorhaltigen Mineralen, wie Topas, Turmalin etc. aus. Sie kann aber auch bei reinem Fluorid ganz ausbleiben, namentlich wenn das Fluorid in geringer Menge gemengt mit einem großen Überschuß der leicht angreifbaren Modifikation der Kieselsäure vorliegt, worauf K. Daniel[1]) zuerst aufmerksam gemacht hat. Das Versagen der Probe ist nach Daniel auf die Bildung eines gegen Schwefelsäure sehr beständigen Oxyfluorides, etwa von der Formel $SiOF_2$, zurückzuführen.

Das Siliciumtetrafluorid, das zuerst entwickelt wird, verbindet sich mit der im Überschuß vorhandenen amorphen Kieselsäure zu Oxyfluorid:

$$SiF_4 + SiO_2 = 2\,SiOF_2$$

nicht aber mit Quarzpulver oder Silicatkieselsäure (Glas) oder wenigstens äußerst langsam.

Führt man die Tetrafluoridprobe in einem Platingefäß aus, so wird sie positiv ausfallen, wenn das Fluorid in relativ großer Menge neben geringen Mengen amorpher oder Silicatkieselsäure vorhanden ist (größere Quarzmengen beeinträchtigen die Reaktion nicht), negativ dagegen fällt die Probe aus, wenn neben Fluorid überhaupt keine Kieselsäure oder merkwürdigerweise, wenn neben Fluorid nur Quarz vorhanden ist. Der Grund dieser Tatsache liegt in der schweren Angreifbarkeit des Quarzes durch die Fluorwasserstoffsäure.

Nach Daniel führt man die Tetrafluoridprobe auf Fluor am vorteilhaftesten aus wie folgt:

Die auf Fluor zu prüfende Substanz wird mit ungefähr der dreifachen Menge (dem Vol. nach) ausgeglühten Quarzpulvers gemischt und dann in einem Reagensglas mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt. Nun verschließt man das Reagensglas mit einem einfach durchbohrten Kork mit seitlichem Ausschnitt. Durch die Bohrung des Korkes geht ein unten verdickter, mit schwarzem Asphaltlack bestrichener Glasstab, an dessen unterem Ende ein Tropfen Wasser hängt. Man schiebt den Glasstab so weit in die Röhre hinein, daß das untere Ende etwa um den $1^1/_2$fachen Röhrchendurchmesser von dem Reaktionsgemisch entfernt ist. Er-

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Ch. 38 (1904), S. 299.

wärmt man nun gelinde über einem kleinen Flämmchen, so bildet sich fast momentan ein Kranz von $Si(OH)_4$ am Wassertropfen, der sich gegen dem schwarzen Asphaltlack scharf abhebt. In Röhrchen von 1 *cm* Durchmesser lassen sich Fluormengen, entsprechend 1 *mg* Fluorcalcium, in Röhren von 0·5 *cm* Durchmesser Fluormengen entsprechend 0·1 *mg* Fluorcalcium sicher nachweisen. Bei Anwendung der sehr engen Röhrchen führt man um eine Benetzung der Rohrwandung zu vermeiden, die Schwefelsäure mittels kleiner Kapillarpipetten ein.

Enthält die Substanz neben Florid noch viel amorphe Kieselsäure oder liegt ein durch Schwefelsäure schwer zersetzbares Oxyfluorid (Topas) vor, so versagt die Tetrafluoridprobe, wie oben erwähnt. In diesen Fällen führt man die Ätzprobe aus.

3. Die Ätzprobe. Bringt man die auf Fluor zu prüfende Substanz in einen Patintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure und bedeckt mit einem Uhrglas, dessen konvexe Seite mit einer dünnen, mit Schriftzügen versehenen Wachsschicht überzogen ist, und erhitzt gelinde, nachdem man vorher etwas Wasser in das Uhrglas gegossen hat, damit die Wachsschicht nicht schmelze, so werden die Schriftzüge in das Glas eingeätzt.

Handelt es sich um den Nachweis von Spuren von Fluor, so läßt man den Tiegel mit dem Uhrglas 12 Stunden lang kalt stehen und erwärmt erst dann einige Minuten. Bei Anwesenheit von nur 0·0003 *gr* Fluorcalcium läßt sich die Ätzung noch deutlich erkennen, vorausgesetzt, daß man einen Tiegel von passender Größe zum Versuche wählt.

Enthält das Fluorid Kieselsäure, wie der Topas, Turmalin und andere Mineralien, so versagt die Ätzprobe, weil das Fluor, wenn es überhaupt entweicht, in Form von Fluorsilicium fortgeht, welches Glas nicht ätzt.

Will man kleine Mengen von Fluor in Silikaten nachweisen, so scheidet man das Fluor zuerst als Fluorcalcium ab und führt mit letzterem die Ätzprobe aus.

Zur Abscheidung des Fluors als Fluorcalcium verfährt man wie folgt:

Man mischt das fein pulverisierte Silikat mit der 6fachen Menge Soda, schmilzt im Platintiegel, laugt die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser aus und erhält so eine Lösung, die alles Fluor als Fluornatrium und die Kieselsäure als Natriumsilikat enthält. Man scheidet die Kieselsäure ab, indem man die Lösung fast ganz mit Salzsäure neutralisiert, mit viel Ammonkarbonat versetzt, schwach erwärmt und 12 Stunden stehen läßt. Nach Filtration der Kieselsäure verdampft man die Lösung auf ein kleines Volum

und fügt etwas Phenolphtalein hinzu, wodurch sich die Lösung rot färbt. Nun setzt man Salzsäure sorgfältig, unter beständigem Umrühren, bis zur Entfärbung hinzu und erhitzt zum Sieden, wobei die Lösung wieder rot wird. Nach dem Erkalten entfärbt man wieder sorgfältig mit Salzsäure etc., bis nach dem Kochen die Lösung nur noch schwach rosa gefärbt wird.

Nun setzt man Calciumchlorid hinzu und kocht. Der entstehende Niederschlag, bestehend aus Calciumkarbonat und Calciumfluorid, wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, im Platintiegel geglüht, hierauf mit verdünnter Essigsäure behandelt, zur Trockene verdampft, mit Wasser versetzt und das ungelöst bleibende Calciumfluorid abfiltriert, getrocknet, samt dem Filter verascht und mit dem erhaltenen Rückstand die Ätzprobe vorgenommen.

4. **Silbernitrat** erzeugt aus löslichen Fluoriden keine Fällung.

5. **Baryumchlorid** erzeugt in neutraler Lösung von Alkalifluoriden sowie in freier Flußsäure eine dicke, voluminöse Fällung von Baryumfluorid, das in großen Mengen von Mineralsäure löslich ist. Übersättigt man die saure Lösung mit Ammoniak, so wird kein Baryumfluorid gefällt, nicht einmal beim Kochen der Lösung, weil das Baryumfluorid (wie das Calciumfluorid) in viel Ammonsalz löslich ist.

6. **Calciumchlorid** erzeugt eine weiße, schleimige Fällung, schwer löslich in Salz- und Salpetersäure, fast unlöslich in Essigsäure. Das gefällte Calciumfluorid ist wegen seiner schleimigen Beschaffenheit außerordentlich schwer zu filtrieren; daher fällt man es immer bei Gegenwart von Calciumkarbonat und erhält so eine leicht filtrierbare Mischung, welche nach dem Glühen und Behandeln mit Essigsäure wasserlösliches Erdalkaliacetat und Erdalkalifluorid enthält, das durch das Glühen dichter und leicht filtrierbar geworden ist.

7. **Ferrichlorid** erzeugt in konzentrierten Lösungen von Fluoralkalien weiße, kristallinische Niederschläge von der allgemeinen Formel ($[FeF_6]X_3$). Die Salze, die dem Kryolith ($[AlF_6]Na_3$) analog sind, sind schwer löslich in Wasser. Die konzentrierte, wässerige Lösung dieser Salze zeigt auf Zusatz von Rhodankalium, die Eisenreaktion (Seite 102) nicht, sondern erst auf Zusatz von Mineralsäuren. Diese komplexen Fluoride werden durch Ammoniak nur unvollständig zersetzt, indem sich basische Fluoride abscheiden.

Aufschließung von unlöslichen Fluoriden.

a) Fluorcalcium läßt sich durch Schmelzen mit Natriumkarbonat nicht vollständig aufschließen. Der wässerige Auszug der Schmelze

enthält zwar immer beträchtliche Mengen Fluor, aber nie die Gesamtmenge desselben. Mischt man aber das Fluorid mit Kieselsäure[1] oder einem Silikat, so findet vollständige Zersetzung statt. Laugt man die Schmelze mit Wasser aus, so gehen Fluornatrium und Natriumsilikat in Lösung, während das Calcium als Karbonat ungelöst zurückbleibt und durch Behandeln mit Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden kann.

b) Die Fluoride werden alle leicht durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Sulfate übergeführt, die man, wie unter Schwefelsäure angegeben, weiter auf Basen untersucht.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die meisten Fluoride bleiben beim Erhitzen unverändert. Erhitzt man sie an feuchter Luft, so geben sie bei Gegenwart von Kieselsäure den Fluorwasserstoff mehr oder weniger vollständig ab:

$$CaF_2 + H_2O + SiO_2 = CaSiO_3 + 2\ HF.$$

Die sauren Fluoride entwickeln beim Erhitzen leicht Fluorwasserstoff, daher werden die Reagensgläser, worin das Erhitzen vorgenommen wird, stark geätzt.

Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_6.

Wie wir Seite 339 sahen, bildet sich diese Säure bei der Einwirkung von Fluorsilicium auf Wasser:

$$3\ SiF_4 + 4\ H_2O = 2\ H_2SiF_6 + Si(OH)_4$$

Filtriert man die Kieselsäure ab, so erhält man eine stark sauer reagierende Flüssigkeit, welche Kieselfluorwasserstoffsäure enthält. Beim Eindampfen zersetzt sich die Säure in Fluorsilicium und Flußsäure:

$$H_2SiF_6 = SiF_4 + 2\ HF$$

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist daher nur in wässeriger Lösung bekannt, während die Salze recht beständig sind.

Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Fluorsilikate sind in Wasser löslich; eine Ausnahme bilden das Kalium- und das Baryumsalz, die in Wasser sehr schwer, in 50%igem Alkohol ganz unlöslich sind.

---

[1]) Durch die Kieselsäure wird das Calciumfluorid in Kieselfluorcalcium und Calciumsilikat verwandelt, die dann beide durch Soda vollständig zersetzt werden.

$$6\ CaF_2 + 6\ SiO_2 = 2\ CaSiF_6 + 4\ CaSiO_3$$

und

$$CaSiF_6 + 4\ Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SiO_3 + 3\ CO_2 + 6\ NaF$$

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kieselfluornatrium (Na_2SiF_6).

1. **Verdünnte Schwefelsäure** wirkt nur wenig ein, dagegen zersetzt

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** alle Fluorsilikate leicht unter Fluorsilicium- und Fluorwasserstoffentwicklung:

$$Na_2SiF_6 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SiF_4 + 2\,HF$$

Wird diese Reaktion im Platintiegel vorgenommen, so ätzt das entweichende Gas Glas und trübt Wasser.

3. **Silbernitrat** erzeugt keine Fällung.

4. **Baryumchlorid** erzeugt eine kristallinische Fällung. (1 Teil Salz löst sich bei 17° C in 3731 Teilen Wasser.)

5. **Chlorkalium** erzeugt aus nicht zu verdünnten Lösungen eine gallertartige Fällung von Kieselfluorkalium, schwer löslich in Wasser (833 Teile Wasser lösen bei 17·5° C 1 Teil Salz) und noch viel schwerer in überschüssigem Chlorkalium, leicht in Chlorammonium, in 50%igem Alkohol so gut wie unlöslich.

6. **Ammoniak** zersetzt alle löslichen Fluorsilikate unter Abscheidung von Kieselsäure:

$$Na_2SiF_6 + 4\,NH_4OH = 2\,NaF + 4\,NH_4F + Si(OH)_4$$

7. **Kalium- und Natriumhydroxyd** ebenso, aber es geht dabei auch Kieselsäure als Alkalisilikat mit in Lösung.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Fluorsilikate werden in der Hitze in Fluormetall und Fluorsilicium zersetzt:

$$K_2SiF_6 = 2\,KF + SiF_4$$

Das entweichende Gas trübt Wasser, der Rückstand gibt alle Reaktionen der Fluorwasserstoffsäure.

Gruppe VII.

Feuerbeständige Säuren, die mit Alkalien lösliche Salze bilden.

Anant. of SiO_2.

Kieselsäure $Si(OH)_4$ **und** $SiO(OH)_2$

H_4SiO_4 u. H_2SiO_3

Vorkommen. Die obigen Säuren, von welchen sehr beständige Salze existieren, sind ebensowenig wie die Kohlensäure oder schweflige Säure bekannt. Es kommen wohl Kieselsäurehydrate als amorphe Stoffe von schwankendem Wassergehalt in der Natur vor, so der Wasseropal mit ca. 36% Wasser, der Opal mit 3 bis 13% und der Hyalith mit ca. 3%, aber keiner dieser Stoffe stellt eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung dar.

Das Anhydrid (SiO_2) kommt hexagonal rhomboedrisch kristallisiert als Quarz (Bergkristall) vor, ausgezeichnet durch die horizontale Streifung auf den Prismenflächen (∞ R-Flächen); dann als Tridymit, rhombisch, durch Zwillingsbildung pseudohexagonal kristallisierend. Ferner finden sich die amorphe Kieselsäure und das kristallisierte Anhydrid sehr häufig miteinander gemischt als Feuerstein, Achat, Chalcedon, Jaspis etc. Am häufigsten findet sich die Kieselsäure in zahllosen Salzen (Silikate).

Bildung und Eigenschaften. Die Kieselsäure kann leicht sehr rein erhalten werden durch Hydrolyse des Fluorids:

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + Si(OH)_4$$

oder durch Zersetzen von Alkalisilikaten (Wassergläsern) mit Säuren:

$$Na_2SiO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + SiO_3H_2$$

Die so erhaltene Kieselsäure bildet eine gelatinöse Masse, die in Wasser und Säuren ganz erheblich löslich ist, ganz leicht aber in Lösungen, sogar in ganz verdünnten, von ätzenden Alkalien und Alkalikarbonaten. So wird die frisch gefällte Kieselsäure leicht und vollständig gelöst durch kurze Digestion mit 5%iger, ja mit 1%iger Natriumkarbonatlösung im Wasserbade. Die Kieselsäure verliert beim Trocknen allmählich Wasser, um bei gelinder Rotglut in das Anhydrid überzugehen. In dem Grade, wie die Entwässerung fortschreitet, nimmt die Löslichkeit der Kieselsäure, sowohl in Säuren, wie auch in Alkalien ab.

1. Die lufttrockene Kieselsäure mit ca. 16·65% [1]) Wasser, ist in Säuren merklich und durch $^1/_4$—$^1/_2$stündige Digestion mit 1%iger Sodalösung im Wasserbade vollständig löslich.

2. Die bei 100° getrocknete Säure mit ca. 13·60% Wasser ist in Säuren fast unlöslich, leicht löslich dagegen in 1%iger Na-

[1]) Der Wassergehalt schwankt mit der Dauer des Trocknens und mit dem Barometerstand. Vergl. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Ch. 13, 233.

triumkarbonatlösung durch $^1/_4$stündige Digestion im Wasserbade, noch leichter durch Kochen.

3. Die bei 200° getrocknete Säure mit ca. 5·66% Wasser und die bei 300° getrocknete Säure mit 3·40% Wasser lösen sich, wenn auch langsamer als die vorigen, vollständig durch Digestion mit 1%iger Sodalösung im Wasserbade.

4. Das bei schwacher Rotglut erhaltene Anhydrid (SiO_2) löst sich bei $^1/_2$stündiger Digestion mit 1- oder 5%iger Sodalösung bei Wasserbadtemperatur nicht mehr vollständig, wohl aber nach zweistündigem Kochen.

5. Das heftig geglühte Anhydrid ist in 5%iger, kochender Sodalösung nur nach langem, wiederholtem Kochen löslich, dagegen leicht löslich in starker Natron- oder Kalilauge bei Siedehitze.

6. Das in der Natur vorkommende Anhydrid (Quarz) ist als Pulver, wie man es durch Verreiben im Achatmörser erhält, in 5%iger Sodalösung so gut wie unlöslich und in Kalilauge außerordentlich schwer löslich. Bei sehr feiner Verteilung, wie man sie durch Schlämmen erhält, ist das Anhydrid auch in 5%iger Sodalösung vollkommen löslich.[1])

Aus obigem ergibt sich, daß die Löslichkeit des Kieselsäureanhydrides in Alkalikarbonaten von der Feinheit des Materials abhängt.

Von wässeriger Flußsäure werden die Kieselsäuren, ebenso das Anhydrid, gelöst unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure:

$$SiO_2 + 6\,HF = 2\,H_2O + H_2SiF_6$$

Beim Verdampfen dieser Lösung entweichen Fluorwasserstoff und Fluorsilicium unter Hinterlassung von geringen Mengen Kieselsäure, weil das Fluorsilicium durch vorhandenes Wasser hydrolytisch gespalten wird (siehe Seite 339). Will man daher die Kieselsäure durch Flußsäure völlig verflüchtigen, so muß die hydrolytische Wirkung des Wassers aufgehoben werden, was man leicht erreicht durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure.

Um also die Kieselsäure vollständig mittels Flußsäure zu verflüchtigen, versetzt man sie zunächst mit ein wenig Wasser und höchstens $^1/_2$ *ccm* konzentrierter Schwefelsäure, fügt dann Flußsäure hinzu, verdampft im Wasserbade, bis die Masse nicht mehr nach Flußsäure riecht, und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen im schräg liegenden Tiegel über freier Flamme. Bei Gegen-

[1]) G. Lunge und C. Millberg, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1897, S. 398.

wart von viel Kieselsäure ist diese Operation zwei- eventuell dreimal zu wiederholen.

Die Salze der Kieselsäure, die Silikate, sind außerordentlich zahlreich und meist sehr beständig. Viele sind so beständig, daß sie sogar von konzentrierten Säuren nicht angegriffen werden; andere werden durch Säuren leicht zersetzt.

In Wasser sind nur die Alkalisilikate löslich.

Gemäß der verschiedenen Löslichkeit der Silikate unterscheiden wir:

A. Wasserlösliche Silikate.

B. Wasserunlösliche Silikate, die wir wiederum einteilen in:

α) durch Säuren zersetzbare und

β) durch Säuren nicht zersetzbare Silikate.

A. Verhalten der wasserlöslichen Silikate.

Die wasserlöslichen Silikate oder Wassergläser erhält man durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid oder irgend eines Silikates mit ätzenden Alkalien oder Alkalikarbonaten:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

1. Verhalten zu Säuren. Die Alkalisilikate in wässeriger Lösung reagieren stark alkalisch, beweisend, daß sie in hohem Grade hydrolytisch dissoziiert sind:

$$Na_2SiO_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,NaOH + SiO_3H_2$$

Die Kieselsäure ist hier als Hydrosol in Lösung. Durch Zusatz von Säuren wird das entstandene Metallhydroxyd in Salz übergeführt und ein Teil der Kieselsäure coaguliert und gefällt, vorausgesetzt, daß die Lösung nicht zu verdünnt ist.

$$Na_2SiO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2SiO_3$$

Die Ausfällung ist also keine quantitative; es bleiben sogar ganz beträchtliche Mengen Kieselsäure in Lösung und unter Umständen kann alle Kieselsäure in der verdünnten Säure gelöst bleiben. Gießt man nämlich eine 10%ige Wasserglaslösung rasch in überschüssige, Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1·1—1·3, so findet keine Ausscheidung von Kieselsäure statt. Nach einigem Stehen aber gesteht der ganze Inhalt des Glases zu einer Gallerte. Aus 1%igen Lösungen entsteht sogar nach jahrelangem Stehen keine Fällung.

Die so abgeschiedene Kieselsäure ist also in verdünnter Säure beträchtlich löslich. Will man daher die Kieselsäure

aus einer Wasserglaslösung quantitativ abscheiden, so muß das Hydrat durch Erhitzen auf 100° C in das wasserärmere Hydrat (siehe Seite 345) verwandelt werden. Zu diesem Zwecke säuert man die Wasserglaslösung mit Salzsäure (Salpetersäure oder Schwefelsäure) an und verdampft im Wasserbade zur völligen Trockene (die Masse darf nicht mehr nach Säure riechen). Den trockenen Rückstand behandelt man mit Wasser, dem man etwas Säure zusetzt, filtriert und erhält ein fast kieselsäurefreies Filtrat.

2. Verhalten zu Ammonsalzen. Versetzt man eine Wasserglaslösung mit Chlorammonium oder einem anderen Ammonsalz, so wird die Kieselsäure größtenteils als Hydrat abgeschieden; die Abscheidung ist nicht ganz quantitativ, immerhin vollständiger, als die durch verdünnte Säuren in der Kälte.

$$Na_2SiO_3 + 2\,NH_4Cl + 2\,H_2O = 2\,NaCl + 2\,NH_4OH + H_2SiO_3$$
$$Na_2SiO_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2\,H_2O = Na_2CO_3 + 2\,NH_4OH + H_2SiO_3$$

Die Abscheidung durch Ammonkarbonat ist wegen der Bildung des Na_2CO_3 weniger vollständig als die durch Ammonsalze der starken Säuren, und dennoch ist man oft gezwungen diese Methode anzuwenden, z. B. bei der Nachweisung von Fluor oder Chlor in Silikaten (siehe Seite 341).

Noch vollständiger als durch Ammonkarbonat wird die Kieselsäure aus Wasserglaslösungen durch Zinkoxydammoniak abgeschieden:

$$Na_2SiO_3 + [Zn(NH_3)_6](OH)_2 = 2\,NaOH + 6\,NH_3 + ZnSiO_3$$

weil das entstehende Zinksilikat in der verdünnten Alkalilösung schwerer löslich ist als die freie Kieselsäure.

Die Abscheidung der Kieselsäure aus einer Wasserglaslösung mittels Ammonkarbonates wollen wir an einem häufig vorkommenden Fall erläutern: Viele Gesteine, besonders die Zirkonsyenite Norwegens und Grönlands, viele Granite und Trachite enthalten kleine Mengen Sodalith, ein chlorhaltiges Silikat aus der Leucitgruppe, von der Zusammensetzung: NaCl, $3\,NaAlSiO_4$. Will man in einem solchen Gestein das Chlor nachweisen, so verfährt man wie folgt: Das feingepulverte Silikat wird mit der sechsfachen Menge Soda im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt und filtriert. Das Filtrat enthält Natriumsilikat und alles Chlor als Chlornatrium. Man versetzt die mit Salpetersäure fast neutralisierte Lösung mit Ammonkarbonat, erwärmt gelinde, läßt 12 Stunden stehen und filtriert dann das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat ab. Um nun den Rest der Kieselsäure zu entfernen, versetzt man die Lösung mit etwas Zinkoxydammoniak,[1])

[1]) Das Zinkoxydammoniak bereitet man durch Lösen von reinem Zink in Salpetersäure, Versetzen der Lösung mit reinem Kaliumhydroxyd bis zur

kocht, bis die Lösung nicht mehr nach Ammoniak riecht, filtriert den aus Zinksilikat und Zinkoxyd bestehenden Niederschlag ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat auf Chlor.

B. Wasserunlösliche Silikate.

α) Durch Säuren zersetzbare Silikate.

Eine ganze Menge der in der Natur vorkommenden Silikate wird durch Eindampfen mit Salzsäure zersetzt und die Kieselsäure daraus, bald als Gallerte, bald als pulverige Masse abgeschieden. Hieher gehören in erster Linie alle Zeolithe und eine Reihe von künstlichen Silikaten wie Portland-, Roman- und Schlackenzemente etc.

Um aus diesen Silikaten die Kieselsäure abzuscheiden, versetzt man das feingepulverte Material mit verdünnter Salzsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockene, befeuchtet die Masse mit konzentrierter Salzsäure, läßt 10—15 Minuten stehen,[1]) fügt heißes Wasser hinzu, kocht und filtriert. Auf dem Filter hat man die Kieselsäure, im Filtrate die Metalle als Chloride.

Man unterlasse nie, die so abgeschiedene Kieselsäure auf Reinheit zu prüfen. Zu diesem Ende bringt man den gut gewaschenen Niederschlag samt Filter in einen reinen Platintiegel, stellt diesen schräg auf ein Dreieck und verascht sorgfältig. Den erhaltenen Glührückstand versetzt man mit ca. 2 *ccm* Wasser, 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und ca. 3—5 *ccm* reiner Flußsäure, verdampft so weit als möglich im Wasserbade und verjagt den Überschuß an Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen über freier Flamme. War die Kieselsäure rein, so bleibt nach dem Verjagen der Schwefelsäure nichts übrig. Meistens bleibt aber ein sehr kleiner Rückstand von Aluminium- oder Eisenoxyd, den man vernachlässigen kann. Sollte der Rückstand beträchtlich sein, so versäume man nicht, ihn auf Titansäure und Baryumsulfat zu prüfen.

β) Durch Säuren unzersetzbare Silikate.

Hieher gehören die meisten Silikate, Feldspate, Glimmer, künstlichen Gläser, Porzellan etc.

---

neutralen Reaktion und Lösen des filtrierten und gewaschenen Niederschlages (Zinkhydroxyd) in Ammoniak. Auch durch Mercuriammoniumkarbonat läßt sich die Kieselsäure abscheiden, vergl. F. Seemann, Z. f. analyt. Ch. 1905, S. 343.

[1]) Das Befeuchten mit konzentrierter Salzsäure bezweckt die Überführung von durch Hydrolyse entstandenen Oxyden oder Oxychloriden (Eisen, Aluminium, Magnesium etc.) in lösliche Chloride.

Um aus diesen Körpern die Kieselsäure abzuscheiden, müssen sie aufgeschlossen werden, was in verschiedener Weise geschehen kann:

1. durch Schmelzen mit Alkalikarbonat,
2. durch Schmelzen mit Bleioxyd oder Bortrioxyd,
3. durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure.

1. Das Aufschließen mit Alkalikarbonat.

Diese Art der Aufschließung wird angewendet, wenn es sich um den Nachweis der Kieselsäure und der Basen mit Ausnahme der Alkalien handelt.

Man mischt die feingepulverte Substanz mit der 4—6fachen Menge kalzinierten Natriumkarbonates oder einem Gemisch von gleichen Teilen Natrium- und Kaliumkarbonat (letztere Mischung schmilzt leichter als Soda allein) im Platintiegel, rührt mit einem Glasstab um und erhitzt sehr sorgfältig über freier Flamme, indem man die Temperatur nur allmählich steigert, damit ein Spritzen durch zu rasche Kohlendioxydentwicklung vermieden wird. Sobald die Kohlendioxydentwicklung aufhört und die Masse ruhig schmilzt, erhitzt man noch ca. $^1/_4$ Stunde vor dem Gebläse oder über einem Teclubrenner und kühlt dann den noch glühenden Tiegel rasch durch Eintauchen in kaltes destilliertes Wasser ab, wobei sich der Schmelzkuchen meistens leicht von der Tiegelwandung loslöst und ohne weiteres heraus genommen werden kann; er wird, wie sub α angegeben, weiter behandelt.

s. S. 349.

Durch das Schmelzen mit Soda hat man die Kieselsäure des unlöslichen Silikates (z. B. des Anorthites) in durch Säuren leicht zersetzbares Alkalisilikat verwandelt:

$$CaAl_2Si_2O_8 + 3\,Na_2CO_3 =$$
$$= 2\,Na_2SiO_3 + CaCO_3 + 2\,AlO(ONa) + 2\,CO_2$$

Durch Eindampfen mit Salzsäure erhält man:

$$\begin{matrix} 2\,Na_2SiO_3 \\ CaCO_3 \\ 2\,AlO(ONa) \end{matrix} + 14\,HCl = 6\,NaCl + CaCl_2 + 2\,AlCl_3 + SiO_2 + CO_2 + 6\,H_2O$$

Dabei wird das Aluminiumchlorid (Ferrichlorid etc.) durch Hydrolyse zum Teil in wasserunlösliches Oxyd, beziehungsweise basisches Salz verwandelt. Daher muß man, um die Kieselsäure von den Salzen trennen zu können, zunächst die unlöslich gewordenen Oxyde in Chloride zurück verwandeln. Dies geschieht durch Befeuchten der trockenen Eindampfmasse mit konzentrierter Salzsäure. Nachdem diese 10—15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur eingewirkt hat, setzt man heißes Wasser hinzu und filtriert die Kieselsäure durch ein aschenfreies Filter.

Zur Identifizierung der Kieselsäure äschert man den gut gewaschenen Niederschlag samt Filter in einem gewogenen Platintiegel ein und wägt. Dann verflüchtigt man nach Seite 355, Bd. II, 3. Aufl., die Kieselsäure durch Abdampfen mit Flußsäure und wägt einen etwa bleibenden Rückstand. Eine Differenz in der Wägung vor und nach der Behandlung mit Flußsäure zeigt nicht nur die Anwesenheit, sondern zugleich die Menge der Kieselsäure an. Diese Methode ist freilich eine quantitative; sie ist aber namentlich zu empfehlen, wenn es sich um den Nachweis von sehr kleinen Mengen Kieselsäure handelt.

Um auf qualitativem Wege die Kieselsäure nachzuweisen, führt man die Tetrafluoridprobe nach Daniel[1]) aus.

Der gut gewaschene Niederschlag wird wie oben im Platintiegel verbrannt, in einer Reibschale mit der dreifachen Menge Kaliumnatriumkarbonat innig gemischt und hierauf im Platintiegel geschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze unter gelindem Erwärmen mit wenig Wasser aufgeweicht, zur vollständigen Zersetzung des gebildeten Silikates sowie des überschüssigen Karbonates mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das Gemisch auf der Asbestplatte fast vollständig abgeraucht, so daß die Kieselsäure dick gallertartig zurückbleibt. Nach dem Erkalten fügt man, dem Volum nach, die dreifache Menge Flußspat (bezogen auf den ursprünglichen Niederschlag) und ein wenig Magnesit sowie so viel konzentrierte Schwefelsäure, daß ein dünner Brei entsteht, hinzu, mischt mit Hilfe eines Platindrahtes, bringt an die Innenseite des Deckels, der zum Teil mit Asphaltlack bestrichen ist, einen Tropfen Wasser, erwärmt gelinde und lüftet von Zeit zu Zeit den Deckel, um zu konstatieren, ob eine Trübung des Wassers stattgefunden hat. Häufig kommt es vor, daß die Trübung wieder verschwindet, wenn die Flußsäure in großem Überschuß vorhanden ist, und deshalb das häufige Beobachten des Wassertropfens, um eine etwa entstehende Trübung nicht zu verpassen.

Die Tetrafluoridprobe auf Kieselsäure ist recht empfindlich, wenn man die Reaktion in sehr kleinem Platintiegel ausführt. Ist man nicht im Besitze eines solchen (Inhalt 0·5—1 *ccm*), so verfährt man, wenn es sich um sehr kleine Mengen Kieselsäure handelt (0·01 *gr* und weniger), besser, wie oben angegeben, quantitativ.

2. Das Aufschließen mit Bleioxyd und Bortrioxyd

findet in der qualitativen Analyse nur eine beschränkte Anwendung, so daß wir die Beschreibung hier unterlassen können. Bei der quantitativen Analyse aber spielt diese Art der Aufschließung eine sehr wichtige Rolle, die wir dort eingehend besprechen wollen.

---

[1]) Daniel, Zeitschr. f. anorgan. Ch. 38 (1904), S. 299.

3. Das Aufschließen mit Flußsäure

wendet man hauptsächlich dann an, wenn das Silikat auf Alkalien, Titansäure, Baryum untersucht werden soll und verfährt dabei wie folgt: Man versetzt das feingepulverte Silikat in einer Platinschale mit ca. 2 *ccm* reiner Schwefelsäure (1 vol. konzentrierte Schwefelsäure + 2 vol. Wasser) und ca. 5 *ccm* frisch destillierter Flußsäure und verdampft im Wasserbade, indem man die Masse von Zeit zu Zeit mit einem dicken Platindraht umrührt, bis der Geruch von Flußsäure nicht mehr wahrgenommen werden kann. Hierauf fügt man noch 5 *ccm* Flußsäure hinzu und verdampft wieder; schließlich erhitzt man die Schale sorgfältig über freier Flamme unter gut ziehender Kapelle, bis der größte Teil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt ist.[1]) Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser, wobei meistens, nach einiger Digestion im Wasserbade, alles in Lösung geht. Ein eventuell bleibender Rückstand ist auf Baryumsulfat und Titansäure zu prüfen. Die Lösung dient zur Prüfung auf Alkalien, kann aber auch zur Prüfung auf die übrigen Metalle verwendet werden.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Erhitzt man etwas Kieselsäure oder Silikat in der Phosphorsalzperle, so lösen sich die Metalloxyde auf, während die Kieselsäure meist als weiße, gallertartige Masse (Kieselskelett) in der Perle suspendiert bleibt. Man darf sich indessen nie auf diese Reaktion allein verlassen, weil sich einige Silikate der Zeolitgruppe in der Perle klar auflösen, ohne ein Skelett zu bilden.

Silicium = Si. At.-Gew. = 28·40.

Das Silicium kann in zwei Modifikationen erhalten werden, einer amorphen und einer kristallinischen. Das amorphe Silicium stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, das, an der Luft erhitzt, oxydiert werden kann; das kristallinische Silicium aber bleibt beim Glühen an reiner Luft oder auch in Sauerstoff unverändert; beim Glühen in kohlendioxydhaltiger Luft wird es unter Abscheidung von Kohlenstoff zu Siliciumdioxyd oxydiert:

$$CO_2 + Si = SiO_2 + C$$

Das kristallisierte Silicium wird von keiner Säure, auch nicht von Flußsäure angegriffen, löst sich aber leicht beim Kochen

[1]) Hiebei darf die Masse ja nicht glühen, weil sonst ein Teil der entstandenen Sulfate leicht in Oxyde übergeführt würde, die in Wasser unlöslich sind. Ich erinnere an das Verhalten des Eisen- und Aluminiumsulfates.

mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge unter Entwicklung von Wasserstoff:

$$Si + 2\,NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2\,H_2$$

Das Silicium verbindet sich mit vielen Metallen unter Bildung von Siliciden.

Die Silicide der leichteren Metalle, des Magnesiums, Calciums etc. werden durch verdünnte Salzsäure zersetzt unter Bildung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff:

$$SiMg_2 + 4\,HCl = 2\,MgCl_2 + SiH_4$$ [1])

Um in solchen Verbindungen das Silicium nachzuweisen, oxydiert man sie mit Salpetersäure, wobei das Silicium meistens zu Kieselsäure oxydiert wird.

Handelt es sich um den Nachweis des Siliciums in Eisensorten (Stahl, Roheisen etc.), so wendet man eine größere Menge des Materials an, weil die Menge des vorhandenen Eisensilicides in diesen Legierungen oft sehr gering ist. Man wägt auf einer gewöhnlichen Handwage 5—10 *gr* des Materials ab, am besten in Form von Drehspänen und behandelt diese in einem geräumigen Becherglase mit 60 *ccm* Salpetersäure vom spez. Gew. 1·2. Es tritt sofort eine heftige Reaktion ein unter Entwicklung von braunen, salpetrigen Dämpfen. Sobald die Reaktion nachläßt, erhitzt man so lange zum Sieden, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, spült die Masse in eine Berliner Porzellanschale von 200 *ccm* Inhalt, verdampft im Wasserbade so weit als möglich und dann über freier Flamme unter beständigem Umrühren mit einem abgerundeten Glasstab bis zur völligen Trockene. Hierauf glüht man, bis die Nitrate völlig in Oxyde verwandelt sind, was daran erkannt wird, daß keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten behandelt man die Oxyde mit ca. 50 *ccm* rauchender Salzsäure, erhitzt unter beständigem Umrühren bis fast zum Sieden, verdampft zur Trockene, befeuchtet mit konzentrierter Salzsäure, nimmt mit Wasser auf, filtriert und prüft den Rückstand auf Kieselsäure durch Versetzen mit einigen Tropfen reiner Flußsäure und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, Verdampfen und Glühen, wobei die Kieselsäure völlig verflüchtigt wird.

Bei Roheisen erhält man die Kieselsäure meistens stark mit Graphit verunreinigt, den man durch längeres Glühen im Platintiegel verbrennt und dann erst die Prüfung auf Kieselsäure vornimmt.

---

[1]) Der Siliciumwasserstoff ist in reinem Zustande nicht selbst entzündlich, nur wenn er mit Wasserstoff verunreinigt ist, was fast immer der Fall ist.

Andere Silicide, wie das Carborundum (SiC), lassen sich nicht durch Salpetersäure zersetzen; durch Schmelzen mit Ätzalkalien im Silbertiegel gelingt die Aufschließung leicht:

$$SiC + 4\,KOH + 2\,H_2O = K_2SiO_3 + K_2CO_3 + 4\,H_2$$

und beim Ansäuern der Schmelze scheidet sich die Kieselsäure aus.

Auch durch Schmelzen des durch Schlämmen erhaltenen feinsten Pulvers und einer Mischung von Natrium-Kaliumkarbonat läßt sich das Siliciumkarbid aufschließen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + SiC = Na_2SiO_3 + C_2$$ [1])

Die Methode der Aufschließung von Siliciden mittels Alkalihydroxyden wendet man an, um manche Metallsilicide in Lösung zu bringen. Viele Siliciumkupferlegierungen werden kaum von Königswasser angegriffen. Schmilzt man sie mit Ätzkali im Silbertiegel, so bildet sich leicht Kaliumsilikat, metallisches Kupfer und Wasserstoff:

$$SiCu_2 + 2\,KOH + H_2O = K_2SiO_3 + Cu_2 + 2\,H_2$$

Durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser trennt man das Kaliumsilikat vom Kupfer.

---

[1]) Vergl. O. Mühlhäuser, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1893, S. 564.

II. Teil.

Gang der Analyse.

Gang der Analyse.

Bei der qualitativen Analyse kommt es nicht nur darauf an anzugeben, welche Elemente in der untersuchten Substanz vorhanden sind, sondern auch auf die Abschätzung der relativen Mengen derselben. Das Manganchlorür des Handels, z. B. welches aus Braunstein gewonnen wird, enthält fast immer Spuren von Calcium, Magnesium, Nickel, Kobalt und Eisen. Würde der Analytiker alle diese Körper finden und in seinem Bericht angeben: „Die analysierte Substanz besteht aus Chloriden von Calcium, Magnesium, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan", so würde diese Angabe selbstredend irreführen. Die Angabe sollte lauten: Die untersuchte Substanz ist Manganchlorür, verunreinigt durch Spuren von Calcium, Magnesium etc.

Um nun aber die relativen Mengen der vorhandenen Bestandteile einer Substanz schätzen zu können, muß man von einer bekannten Menge Substanz (fast immer wird $^1/_2$—1 *gr* genügen) ausgehen und die Größe der einzelnen Niederschläge miteinander vergleichen. Diese Abschätzung würde jedem Anfänger ein Ding der Unmöglichkeit sein, wenn er die Reaktionen der Elemente mit unbekannten Mengen studiert hätte. Hat er aber gelernt, mit bekannten Mengen zu arbeiten, so lernt er bald aus der Größe eines entstehenden Niederschlages annähernd die Menge des betreffenden Elementes schätzen.

Jede Analyse zerfällt in drei Teile:

I. in die **Vorprüfung**,
II. in die **Aufsuchung der Metalle** (Kationen),
III. in die **Aufsuchung der negativen Elemente** (Anionen).

Die zu analysierende Substanz kann sein:

A. **fest und nicht metallisch**,
B. **ein Metall oder eine Metallegierung**,
C. **eine Lösung** (Flüssigkeit),
D. **ein Gas**.

Niemals verwende man die Gesamtmenge der Substanz zur Analyse, sondern bewahre stets einen Teil für unvorhergesene Fälle auf. Der zur Analyse verwendete Teil wird wiederum in zwei Portionen geteilt, wovon die eine zur Untersuchung der elektropositiven, die andere zur Untersuchung der elektronegativen Bestandteile dient.

Ehe man zur Analyse schreitet, untersucht man die Substanz genau makroskopisch und mikroskopisch und notiert den Befund. Es lassen sich oft aus dem Geruch, der Farbe und der Kristallform weitgehende Schlüsse ziehen.

A. Die Substanz ist fest und nicht metallisch.

I. Vorprüfung.

Diese auszuführen sollte man nie versäumen, denn durch sie läßt sich häufig eine Analyse außerordentlich abkürzen, ja oft ist keine weitere Untersuchung notwendig.

Kationen!

Die Vorprüfung auf elektropositive Elemente (Kationen).

Glührohr!

1. Erhitzen im Glührohr. Unter Glührohr versteht man ein ca. 5—6 *cm* langes und $^1/_2$ *cm* weites Reagensglas.

Man bringt ein Messerspitzchen voll der feingepulverten Substanz so in das Glührohr, daß nichts an den Wandungen desselben haften bleibt, erhitzt, indem man es in horizontaler Lage hält, sehr vorsichtig in der Gasflamme und beobachtet genau, welche Veränderungen auftreten.

Die Substanz ist vollständig flüchtig:

a) Die Substanz ist vollständig sublimierbar ohne Abscheidung von Wasser; sie enthält also keine nichtflüchtigen Substanzen.

Das Sublimat ist weiß: Anwesend können sein die Halogenverbindungen des Ammoniums, Merkurochlorid und Merkurobromid, Merkuriamidochlorid, Arsentrioxyd und Arsenpentoxyd. [1])

Das Sublimat ist gefärbt:

Grau: alle Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers, auch Cyanquecksilber, [2]) freies Jod und Arsen.

Gelb: Arsensulfide, Schwefel, Merkurijodid. [3])

Grauschwarz: Merkurisulfid.

b) Die Substanz ist vollständig flüchtig, unter Abscheidung von Wasser und gasförmigen Produkten:

Sämtliche Ammoniumverbindungen, ausgenommen die Halogenverbindungen, die Ammonsalze von feuerbeständigen Säuren und die freie Oxalsäure. [4])

Die Substanz ist nur teilweise flüchtig.

Dabei können Gase und Dämpfe entwickelt werden.

Sauerstoff aus Peroxyden, Nitraten, Chloraten, Jodaten etc.

Kohlendioxyd aus Karbonaten und organischen Substanzen;

---

[1]) Arsenpentoxyd schmilzt vor dem Übergange in As_2O_3.

[2]) Merkuricyanid hinterläßt eine braune Masse, das Paracyan, welches erst nach starkem, anhaltendem Erhitzen verschwindet.

[3]) Merkurijodid wird beim Kratzen mit einem Glasstab sofort rot.

[4]) Bei sehr vorsichtigem Erhitzen gelingt es, die Oxalsäure zu sublimieren, meistens zerfällt sie in Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd.

meist tritt in letzterem Falle unter Entwicklung von brenzligen, brennbaren Dämpfen Ausscheidung von Kohlenstoff ein.

Chlor aus den Chloriden des Platins, Goldes, Kupfers, Eisens etc,

Jod aus Jodiden, bei Gegenwart von oxydierenden Substanzen.

Schwefel aus vielen Sulfiden und Thiosulfaten.

Arsen aus Arseniten[1]) und Arseniaten, bei Gegenwart von Kohle und organischen Substanzen.

Wasser aus kristallwasserhaltigen Substanzen, aus sauren Salzen, organischen Körpern, Ammoniumverbindungen, z. B. Ammoniumphosphat, Borat, Chromat, Vanadat, Wolframat.

Das entwickelte Wasser, das sich im vorderen Teile des Glührohrs kondensiert, prüft man stets mit Lackmuspapier, Reagiert das Wasser alkalisch, so stammt es von Ammoniumverbindungen her, reagiert es sauer, so sind leicht zersetzbare Salze der starken Säuren anwesend.

Manche Fluoride, mit Wasser erhitzt, entwickeln Fluorwasserstoff; das Reagensglas wird dabei stark angegriffen.

Entsteht beim Erhitzen der Substanz ein Sublimat, so führt man folgenden Versuch aus:

Man erhitzt die mit der dreifachen Menge kalzinierter Soda innig gemischte Substanz im Glührohr.

Bei Anwesenheit von Ammonsalzen tritt Ammoniakgeruch auf. Quecksilberverbindungen geben graues Metall (siehe Seite 153). Arsen und seine Sauerstoffverbindungen geben meistens graues Metall (keine Tropfen, Unterschied von Quecksilber) und den Geruch nach Knoblauch.

2. Prüfung der Substanz auf ihre Fähigkeit, die Borax- oder Phosphorsalzperle zu färben. Man erzeugt Perlen von Borax- oder Phosphorsalz an möglichst dünnen Platindrähten, wie es auf Seite 28 geschildert ist, bringt zunächst ganz wenig Substanz hinein und nach und nach immer mehr, erhitzt zuerst in der Oxydationsflamme und beobachtet die Farbe der heißen und auch der kalten Perle, und ebenso in der Reduktionsflamme.

Meistens wendet man Borax zu diesen Versuchen an, Phosphorsalz nur dann, wenn es sich um den Nachweis der Kieselsäure und Titansäure handelt. Ist die Substanz weiß, so führt man den Versuch nur mit der Phosphorsalzperle aus, denn nur gefärbte Oxyde färben die Boraxperle.[2])

---

[1]) Arsenite entwickeln Arsen auch ohne Mitwirkung von Kohle oder organischer Substanz, indem sie dabei in Arseniat übergehen:

$$5\ As(OK)_3 = 3\ AsO_4K_3 + 3\ K_2O + As_2.$$

Für andere ähnliche Reaktionen vgl. Seite 123, Fußnote.

[2]) Einige wenige werden zu Metall reduziert, wodurch die Perle in der Reduktionsflamme grau gefärbt erscheint, siehe Tabelle Seite 360. $CuSO_4$, im wasserfreien Zustande, ist weiß, wird aber auf Zusatz von Wasser sofort blau.

Folgende Körper erteilen der Borax- und Phosphorsalzperle eine charakteristische Färbung: Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Uran, Kupfer (Didym, Cer, Vanadin, Titan und Wolfram).

Da die Färbung mit der Temperatur und Menge der Substanz variiert, so gebe ich in der folgenden Zusammenstellung die näheren Bedingungen an. Es bedeutet: h. heiß; k. kalt; hk. heiß und kalt; sg. schwach gesättigt; stg. stark gesättigt.

Farbe der Perlen	Mit Borax		Mit Phosphorsalz	
	in der Oxydationsflamme	in der Reduktionsflamme	in der Oxydationsflamme	in der Reduktionsflamme
Farblos	SiO_2 (ohne Skelett) Alkal. Erden, Hg, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Sn, Ti	SiO_2 (ohne Skelett) Alkal. Erden und Erden. Mn, Di, Ce, Cu (sg.)	SiO_2 (gibt meistens Skelett). Alkal. Erden und Erden (stg. trüb)	SiO_2 (gibt meist Skelett) Alkal. Erden u. Erden, Mn, Ce, Di Cu (sg.)
	W, Mo, Fe (sg. k.)		Wo, Ti	
Grau		Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni		Ag, Pb, Bi, Sb, Cd, Zn, Ni
Gelb (bis braun)	Fe (sg. h.), Ag (h.), Ce (h.), U (h.), Vd (h. stg.) Ni (k.) braun	Ti (h.), W (h.), Vd (h.), Mo (h.)	Fe (sg. h.), Fe (stg. k.) Ce (h.), Vd (h.), U (h.), Ni (k.) braun, Ag (h.)	Fe (h.), Ti (h.)
Grün	Cr (k.), Vd, Cu (h.)	Fe (hk.), U, Cr, Vd (h.)	Cr (k.), Cu (h.), Mo (h.), U (k. stg.)	Cr (k.), U (k.), Vd (k.), Mo (k)
Blau	Co (hk.), Cu (k.)	Co (hk.)	Co (hk.) Cu (k.)	Co (hk.), W (k.)
Violett	Mn (hk.), Di (hk.) und kobalthaltiges Ni		Mn (hk.), Di hk.)	Ti (k.)
Rot	Fe (h. stg.), Ce (h.)	Cu (stg.) undurchsichtig, bei sehr schwacher Sättigung und mit einer Spur Sn rubinrot durchsichtig.	Fe (h. stg.), Ce (h.)	Cu wie in der Boraxperle Ti und W bei Gegenwart von Fe blutrot

3. **Man erhitzt eine kleine Probe für sich auf der Kohle vor dem Lötrohr** und beobachtet, ob eine Verpuffung eintritt. (Nitrate, Nitrite, Chlorate, Jodate etc.)

4. **Erhitzen der Substanz mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr.** Zu diesem Zweck bringt man eine Messerspitze voll der Substanz mit der doppelten Menge Soda gemengt, wie Seite 33 angegeben, in ein in guter Lindenholzkohle mit einem Messer erzeugtes Grübchen und erhitzt im Reduktionsraum einer Lötrohrflamme.

Man erhält:

a) **Metall ohne Beschlag**	als duktile Körner: **Au, Ag, Sn, Cu,**[1]) welche sich im Achatmörser zu Blättchen zerdrücken lassen.
	als graue Flitter: **Pt, Fe, Ni** und **Co.** Platin läßt sich im Achatmörser zerdrücken, Eisen, Nickel und Kobalt sind magnetisch und lassen sich mit dem Magneten herausziehen s. S. 30.
b) **Metall mit Beschlag**	als spröde Metallkörner: **Sb** (Beschlag weiß), **Bi** (Beschlag gelb). Die Körner zerfallen beim Zerdrücken im Achatmörser zu Pulver.
	Als duktiles Korn: **Pb** (Beschlag gelb).
c) **Beschlag ohne Metall**	Weiß, in der Hitze gelb: **Zn.**
	Braun: **Cd.**
	Weiß: **As** (Knoblauchgeruch).
d) **Weiße unschmelzbare, stark leuchtende Masse**	**Ca, Sr, Mg, Al** und seltene Erden.

e) **Schwefelverbindungen** werden zu Sulfiden reduziert. Bringt man die Schmelze auf eine blanke Silbermünze und befeuchtet mit Wasser, so schwärzt sich das Silber (Heparreaktion).

5. **Prüfung der Substanz auf ihre Fähigkeit, die nichtleuchtende Flamme zu färben.** Zunächst bringt man eine kleine Probe der Substanz mittels eines Platindrahtes in die Flammenbasis (siehe Seite 28) und dann in den Schmelzraum, befeuchtet hierauf die Probe mit verdünnter Salzsäure und wiederholt den Versuch.

---

[1]) Das Cu erhält man nicht als Korn, sondern als zusammengesinterte schwammige Masse.

Es geben sich zu erkennen:

Natrium durch die monochromatisch gelbe Flammenfärbung: ein Kaliumdichromatkristall damit beleuchtet, erscheint gelb (ebenso eine rote Siegellackstange).

Kalium (Cäsium und Rubidium) durch die violette Flamme, die aber durch die Natriumflamme völlig verdeckt wird. Betrachtet man sie durch Kobaltglas, so verschwindet die Natriumflamme und die Kaliumflamme erscheint rosa.

Lithium durch die karminrote Flamme (im Spektroskop rote Linie).

Strontium durch die karmoisinrote Flamme (im Spektroskop mehrere Linien in Orange und eine helle Linie in Blau.

Calcium durch die ziegelrote Flamme (im Spektroskop eine orange und eine grüne Linie, beide ungefähr gleich weit von der Natrium-Linie).

Baryum durch die gelbgrüne Flamme.

Bei Anwesenheit von Baryumsulfat tritt die grüne Flammenfärbung undeutlich oder gar nicht auf. Um auch in diesem Falle Baryum zu konstatieren, erhitzt man eine kleine Probe der Substanz in der oberen Reduktionsflamme, befeuchtet nach dem Erkalten mit Salzsäure (H_2S-Geruch) und erhitzt, wobei die grüne Flamme des Baryums deutlich sichtbar wird.

Thallium durch die smaragdgrüne Flamme.

Eine neue Probe der Substanz prüft man auf Borsäure, indem man sie mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und der Flamme nähert. Grüne Farbe zeigt Borsäure an. Bei Anwesenheit von Kupfer ist diese Reaktion unsicher.[1])

Blei, **Arsen**, **Antimon** färben die Flamme fahlblau, Kupferverbindungen grün oder blau.

Anionen

Die Vorprüfung auf elektronegative Elemente (Anionen).

1. **Verdünnte Schwefelsäure** (Doppeltnormal). Man behandelt eine nicht zu geringe Menge der Substanz (ca. 1 *gr*) im Reagensglas mit verdünnter Schwefelsäure und beobachtet, ob in der Kälte schon eine Reaktion zu konstatieren ist (Gasentwicklung.)

Es lassen sich so erkennen:

HCN von Cyaniden (am Geruch);

H_2S von löslichen Sulfiden (Geruch, Schwärzung von Bleipapier);

[1]) V. Castellina (Chem. Zentralbl. 1905, I, S. 1619) weist die Borsäure nach durch Erhitzen der festen Substanz mit äthylschwefelsaurem Kalium im Reagensglas; es entweicht $B(OC_2H_5)_3$, der mit grüner Flamme brennt. Kupferchlorid beeinträchtigt die Reaktion nicht.

NO_2 von Nitriten, braune Dämpfe;

SO_2 ohne Schwefelausscheidung von Sulfiten (Geruch nach brennendem Schwefel);

SO_2 mit Schwefelausscheidung von Thiosulfaten; der ausgeschiedene Schwefel ist gelb, besonders nach dem Erhitzen;

CO_2 von Karbonaten oder Cyanaten (Barytwasser wird getrübt).

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lassen sich noch lösliche Ferro- und Ferricyanverbindungen durch Blausäureentwicklung, Acetate durch den Geruch der Essigsäure, Hypochlorite durch Chlorentwicklung, welche übrigens auch in der Kälte auftritt, Peroxyde der Alkalien und alkalischen Erden durch Sauerstoffentwicklung erkennen.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure.** Wenn die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure nicht reagiert, so versetzt man eine neue Probe derselben direkt mit ca. 3—4 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt. Gab aber die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure bereits eine Reaktion, so reagiert sie mit der konzentrierten Säure sehr heftig und die rasch entweichenden Gase reißen Tröpfchen der Schwefelsäure mit und führen zu Täuschungen, indem das entweichende Gas stechend riecht und auch bei Abwesenheit von Kohlensäure Barytwasser trübt.

In diesem Falle fügt man verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zu einer neuen Probe der Substanz, bis keine weitere Reaktion eintritt, setzt dann 5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärmt.

Es entwickeln sich Gase oder Dämpfe:

a) Farblose.

HCl aus Chloriden. (An der Luft nebelbildende, stechend riechende Dämpfe, die Wasser nicht trüben.) [1])

SiF_4 [2]) aus Fluoriden. (An der Luft nebelbildende, stechend riechende Dämpfe, die Wasser trüben);

SO_2 (ohne Schwefelausscheidung). Fand bei der Behandlung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure keine Schwefeldioxydentwicklung statt, so rührt das nun auftretende SO_2 von der Schwefelsäure selbst her; es müssen Metalle, Schwefel, Sulfide, Kohle oder nicht flüchtige organische Substanzen

---

[1]) AgCl, $HgCl_2$ entwickeln nur langsam HCl; ebenso Hg_2Cl_2, letzteres aber außerdem noch reichlich SO_2.

[2]) SiF_4 entsteht, weil der Versuch im Reagensglas vorgenommen wird; im Platintiegel würden die SiO_2-freien Fluoride kein wassertrübendes Gas entwickeln. Vgl. S. 339.

wie Weinsäure, Zitronensäure, Zucker, Stärke u. a. m. zugegen sein. Bei Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Substanzen tritt beim Erwärmen **Verkohlung** ein;

SO_2 (mit Schwefelausscheidung) deutet auf Anwesenheit von Rhodaniden, vorausgesetzt, daß die verdünnte Schwefelsäure die Abwesenheit der Thioschwefelsäure dargetan hat;

CO, nicht nebelbildendes, geruchloses, mit blauer Flamme brennbares Gas, deutet auf Oxalate und andere organische Säuren, sowie auf Cyanide.

b) Gefärbte.

Cl, gelbes, erstickend riechendes, Jodkaliumstärkepapier bläuendes Gas, deutet auf Anwesenheit von Chloriden und oxydierenden Substanzen;

ClO_2, gelbes, dem Chlor sehr ähnliches, beim Erhitzen aber heftig explosives Gas, stammt von Chloraten. Verpuffte die Masse beim Erhitzen für sich auf der Kohle, so darf zu dem Versuch mit konzentrierter Schwefelsäure nur wenig Substanz verwendet werden; findet beim Erwärmen keine Explosion statt, so wendet man eine größere Menge an;

HBr von Bromiden, stechend riechendes, nebelbildendes, stets infolge von ausgeschiedenem Brom gelbbraungefärbtes Gas. (Die Flüssigkeit färbt sich zuerst braun, vorausgesetzt, daß nur farblose Bromide zugegen sind und wird beim Kochen farblos);

CrO_2Cl_2, braun (wie Brom aussehend) von Chromsäure bei Gegenwart Chloriden;

J, violett. Bei Anwesenheit von nur farblosen Jodiden färbt sich die Schwefelsäure zuerst braun, wenn nur wenig Jod zugegen ist, bei Gegenwart von viel Jodid scheidet sich graues festes Jod aus, das beim Erhitzen mit violetter Farbe verdampft. Häufig findet bei Anwesenheit von viel Jodid SO_2- oder gar H_2S-Entwicklung statt (siehe Seite 254);

Mn_2O_7, violett, von Permangansäure stammend, zersetzt sich beim Erwärmen oft explosionsartig unter Feuererscheinung;

NO_2, braune, stechend riechende, von Nitraten stammende Dämpfe.

Nach ausgeführter Vorprüfung schreitet man zum

Auflösen der Probe.

Als Lösungsmittel werden verwendet:

1. Wasser.
2. Salzsäure,
3. Salpetersäure,
4. Königswasser.

In der Mehrzahl der Fälle wird man mit den drei ersten Lösungsmitteln auskommen und nur selten Königswasser anwenden müssen, wie aus folgender Löslichkeitstabelle hervorgeht.

Löslichkeitstabelle.

Wasserlösliche Substanzen.

Von Gruppe I (Seite 237) sind löslich:

1. **Chloride.** Alle außer **AgCl**, **Cu_2Cl_2**, **Hg_2Cl_2**, **$PtCl_2$**, **AuCl**, **BiOCl**, **SbOCl**, **Mg_2OCl_2**. Schwer löslich sind **$PbCl_2$** und **TlCl**.

2. **Bromide.** Wie die Chloride.

3. **Jodide.** Alle, außer **AgJ**, **Hg_2J_2**, **HgJ_2**, [**Cu_2J_2**, **PdJ_2**, **TlJ**]; sehr schwer löslich ist **PbJ_2**.

4. **Cyanide.** Nur die Cyanide der Alkalien, alkalischen Erden und Cyanquecksilber.

5. **Ferrocyanide.** Nur die der Alkalien und alkalischen Erden.

6. **Ferricyanide.** Wie die Ferrocyanide.

7. **Kobalticyanide.** Die der Alkalien und alkalischen Erden, auch das Ferri-, Merkuri- und Bleisalz; die übrigen sind unlöslich.

8. **Rhodanide.** Die der Alkalien, alkalischen Erden, des Eisens, ebenso das Cupri- und Merkurirhodanid, letzteres sehr schwer löslich.

9. **Hypochlorite.** Alle.

Von Gruppe II (Seite 237) sind löslich:

10. **Nitrite.** Alle. Das Silbernitrit ist schwer löslich.

11. **Acetate.** Alle. Das Silber- und das Merkurosalz sind schwer löslich.

12. **Cyanate.** Die der Alkalien, alkalischen Erden und die meisten übrigen. Unlöslich sind Silber- und Bleicyanat.

13. **Sulfide.** Nur die der Alkalien und alkalischen Erden. Das CaS ist schwer löslich.

14. **Hypophosphite.** Alle.

Von Gruppe III (Seite 237) sind löslich:

15. **Sulfite.** Die der Alkalien und die Bisulfite der Erdalkalien.

16. **Karbonate.** Die der Alkalien, ferner die Bikarbonate von Ca, Sr, Mg, Fe, Mn.

17. **Oxalate.** Die der Alkalien; die übrigen sind schwer- bis unlöslich. Die meisten Oxalate geben mit Alkalioxalaten leichtlösliche komplexe Salze; die der alkalischen Erden nicht.

18. **Jodate.** Nur die der Alkalien.

19. **Borate.** Die der Alkalien. Alle übrigen sind sehr schwer löslich in Wasser, meistens aber leicht in Chlorammonium.

20. **Molybdate.** Nur die der Alkalien.

21. **Selenite.** Nur die der Alkalien leicht löslich, die übrigen schwer.

22. **Selenate.** Alle bis auf das Baryum- und Bleisalz.

23. **Tellurite.** Nur die der Alkalien.

24. **Tellurate.** Nur die der Alkalien.

25. **Tartrate.** Die normalen Tartrate der Alkalien, ebenso das Lithium- und Natriumbitartrat. Die übrigen sind in Wasser unlöslich, die meisten aber in überschüssigen Alkalitartratlösungen löslich unter Bildung von komplexen Salzen.

26. **Citrate.** Nur die der Alkalien sind leicht löslich in Wasser. Die wasserunlöslichen Citrate lösen sich meistens leicht in überschüssiger Alkalicitratlösung.

27. **Pyrophosphate.** Nur die der Alkalien.

28. **Metaphosphate.** Nur die der Alkalien.

Von Gruppe IV (Seite 237) sind löslich:

29. **Phosphate.** Nur die der Alkalien.

30. **Arsenite.** Nur die der Alkalien.

31. **Arseniate.** Nur die der Alkalien.

32. **Thiosulfate.** Fast alle sind löslich; die Silber-, Baryum- und Bleisalze sind schwer löslich.

33. **Chromate.** Die der Alkalien, des Ca, Sr, Mg, Zn, Mn, Fe‴, Cu sind löslich, die übrigen schwer- bis unlöslich.

34. **Vanadate.** Die Orthovanadate sind unbeständig, die Pyro-, Meta- und Polyvanadate meistens löslich in Wasser. Unlöslich sind das Blei- und das Merkurosalz.

35. **Perjodate.** Sind mehr oder weniger in Wasser löslich. Die Perjodate des Silbers sind unlöslich.

Von Gruppe V (Seite 237) sind löslich:

36. **Nitrate.** Alle bis auf einige basische Salze.

37. **Chlorate.** Alle.

38. **Perchlorate.** Alle.

39. **Manganate und Permanganate** } Alle.

Von Gruppe VI (Seite 237) sind löslich:

40. Sulfate. Alle außer Ca-, Ba-, Sr-, Pb-Salz und einige basischen Sulfate.

41. Fluoride. Die der Alkalien, des Silbers und Quecksilbers; die übrigen sind schwer- bis unlöslich.

Von Gruppe VII (Seite 238) sind löslich:

42. Silikate. Nur die der Alkalien.

43. Wolframate. Nur die der Alkalien.

Von den in Wasser unlöslichen Salzen lösen sich in Säuren (Salzsäure oder Salpetersäure) alle außer: $AgCl$, $AgBr$, AgJ, $AgCN$, $AuCl$, $PtCl_2$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, HgS, Berlinerblau, CaF_2, SnS_2 (Mussivgold), SiO_2 und viele Silikate, auch geschmolzenes $PbCrO_4$, ferner die stark geglühten Oxyde: Al_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2, SnO_2, Sb_2O_4 [1]). Das TiO_2, SnO_2 und Sb_2O_3 lassen sich durch anhaltendes Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure in Lösung bringen.

Von den in Säuren unlöslichen Körpern lösen sich in Königswasser: $PtCl_2$, $AuCl$, HgS, Sb_2O_3, SnS_2 und Berlinerblau (nach langem Behandeln).

Durch Königswasser werden also nicht gelöst: $AgCl$, $AgBr$, AgJ, $AgCN$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, CaF_2, [2]) geschmolzenes $PbCrO_4$, Al_2O_3, Cr_2O_3 und das in der Natur vorkommende TiO_2 (Rutil, Anatas, Brookit) und SnO_2 (Kassiterit, Zinnstein), ferner SiO_2, Si, viele Silikate, Kohle, Carborundum und von den Metallen das vorher stark geglühte Iridium (Rhodium, Ruthenium und Osmium).

Um diese Körper in Lösung zu bringen, müssen sie aufgeschlossen werden.

Die Methode der Aufschließung wird je nach der vorhandenen Körperklasse eine verschiedene sein. Man ermittelt daher durch einige Versuche auf trockenem Wege die allgemeine Natur der unlöslichen Verbindung. Oft genügt dazu die Vorprüfung; es wird aber immer gut sein, mit dem in Säuren unlöslichen Rückstand folgende einfache Versuche auszuführen.

1. Man erhitzt eine kleine Probe des Rückstandes mit Soda am Kohlensodastäbchen und beobachtet, ob ein Metallkorn entsteht.

a) Es entsteht kein Metallkorn. Damit ist die **Abwesenheit** von **Silber, Blei** und **Zinn** erwiesen.

---

[1]) Die Antimonoxyde gehen durch längeres Glühen an der Luft in Sb_2O_4 über.

[2]) Durch lang andauernde Behandlung mit Königswasser wird das Fluorcalcium schließlich gelöst.

b) Es entsteht ein Metallkorn. Man zerdrückt es im Achatmörser und prüft die erhaltenen Blättchen auf ihre Löslichkeit in Säuren.

α) Das Korn löst sich klar auf in Salpetersäure, somit ist die **Abwesenheit** des **Zinns** erwiesen. Versetzt man die salpetersaure Lösung mit Salzsäure, so entsteht bei **Anwesenheit** von **Silber** eine weiße käsige, in Wasser unlösliche Fällung von $AgCl$, leicht löslich in Ammoniak.

Die salpetersaure Lösung trübt sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bei **Anwesenheit** von **Blei**.

β) Das Korn löst sich nicht klar auf in Salpetersäure, sondern liefert ein weißes unlösliches Pulver: **Metazinnsäure**. Man behandelt ein zweites Metallblättchen mit konzentrierter Salzsäure, wobei dasselbe sich bei Abwesenheit von Silber leicht beim Erwärmen löst. Merkurichlorid erzeugt in der salzsauren Lösung eine **weiße Fällung** von Hg_2Cl_2: **Anwesend Zinn**.

2. Man erhitzt eine zweite Probe des Rückstandes in einem Glührohr (kleines Reagensglas) mit konzentrierter Schwefelsäure und beobachtet, ob das entweichende Gas Wasser trübt.

1. N 340!

Eine **Trübung** zeigt die **Anwesenheit** von **unlöslichen Fluoriden** (CaF_2) an.

3. Man erhitzt eine weitere Probe des Rückstandes am Platindraht in dem oberen Reduktionsraum der Gasflamme, läßt im inneren Flammenkegel erkalten, befeuchtet mit verdünnter Salzsäure (mittels eines Kapillarrohres), beobachtet, ob der Geruch von H_2S auftritt und prüft die angesäuerte Probe auf ihre Fähigkeit, die Flamme zu färben. Die Anwesenheit von Sulfaten verrät sich durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff, und die Flammenfärbung gibt Aufschluß, ob Baryum allein, oder ein Gemisch von Baryum, Calcium und Strontium zugegen ist.

4. Man erhitzt eine Probe des Rückstandes in der Phosphorsalzperle; Kieselsäure und Silikate geben oft ein Kieselskelett (s. S. 352).

Da aber diese Reaktion manchmal trotz Anwesenheit von Silikaten nicht eintritt, so muß stets, beim Ausbleiben derselben, eine weitere Prüfung auf Kieselsäure vorgenommen werden. Man verfährt hierbei nach Seite 350 oder 351.

5. Man erhitzt die Phosphorsalzperle nun auch in der Reduktionsflamme, um auf Titandioxyd zu prüfen, das sich durch eine violette Perle zu erkennen gibt. Leichter tritt die violette Farbe auf, wenn man der Perle eine Spur Stanniol zusetzt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen, wie dies bei Rutil etc. fast immer der Fall ist, nimmt die Perle in der Reduktionsflamme eine braunrote Farbe an.

6. Die Anwesenheit des Chroms ergibt sich oft aus der grünen Farbe des Rückstandes. Bei Anwesenheit von Chromit (schwarz) schmilzt man eine kleine Probe mit Soda und Salpeter in der Platinspirale (siehe Seite 92) und erhält, wenn Chrom zugegen ist, eine gelbe Schmelze, welche nach dem Lösen in Wasser und Ansäuern mit Essigsäure mit Silbernitrat eine rotbraune Fällung von Silberchromat gibt.

7. Ist der Rückstand schwarz oder grau, so muß er noch auf Kohlenstoff geprüft werden. Man erhitzt zu diesem Ende eine kleine Probe des Rückstandes auf einem Platinblech, wobei die Masse meist unter Hinterlassung einer hellergefärbten Asche verglimmt. In zweifelhaften Fällen erhitzt man ein wenig Kaliumchlorat in einem Reagensglas zum Schmelzen und setzt eine kleine Probe des Rückstandes hinzu, wobei bei Anwesenheit von Kohlenstoff ein deutliches Verglimmen oder eine Verpuffung eintritt. Bei dieser Reaktion achte man darauf, daß keine Filterfasern etc. mit in die Schmelze gelangen.

8. Silicium und Silicide (Carborundum etc.) kommen nur selten vor und zeichnen sich durch große Beständigkeit gegen die obengenannten Reagentien aus. Durch Schmelzen mit Ätzkali im Silbertiegel werden sie leicht unter Wasserstoffentwicklung aufgeschlossen.

Beim Lösen der Schmelze in Wasser und Ansäuern mit Salzsäure fällt, besonders beim Verdampfen gallertartige Kieselsäure aus.

Je nachdem nun eine oder mehrere obiger Körperklassen konstatiert wurden, wendet man eine oder eine Kombination der folgenden

Methoden der Aufschließung

an:

1. **Unlösliche Halogenverbindungen** (es kommen nur die Silberverbindungen in Betracht) werden aufgeschlossen, indem man die Masse zum Schmelzen erhitzt, erkalten läßt, mit verdünnter Schwefelsäure übergießt und ein Stückchen reinen Zinks in die Säure taucht, so daß es mit der Substanz in Kontakt kommt. Nach einiger Zeit gießt man die Flüssigkeit, welche nun die Halogenwasserstoffsäure nebst Zinksulfat enthält, ab und bewahrt sie zur späteren Prüfung

auf Säuren auf (vgl. Seite 259). Den Rückstand wäscht man mit destilliertem Wasser und löst das metallische Silber in verdünnter Salpetersäure, filtriert von etwa vorhandenen Sulfaten, Silikaten etc. ab und prüft die Lösung durch Fällung mit Salzsäure auf Silber.

2. **Unlösliche Sulfate** werden aufgeschlossen durch Schmelzen mit der 4—5fachen Menge kalzinierter Soda oder auch mit einem Gemenge von gleichen Teilen Natrium- und Kaliumkarbonat im Platintiegel. Man mischt die feinzerriebene Substanz mit der Soda im Platintiegel, bedeckt mit einer dünnen Schicht Soda, bedeckt den Tiegel und erhitzt zunächst über einem kleinen Flämmchen, um das Wasser, das immer in der Soda vorhanden ist, zu vertreiben; dann steigert man allmählich die Temperatur, bis die Masse in leichten Fluß gerät und erhält ca. $^1/_4$ Stunde bei dieser Temperatur. Den noch glühend heißen Tiegel kühlt man durch Einstellen in kaltes destilliertes Wasser rasch ab, wobei sich der Schmelzkuchen zusammenzieht und meistens leicht von der Tiegelwandung loslöst. Der Kuchen wird nun so lange mit wenig Wasser im Wasserbade erwärmt, bis er ganz zergeht und keine harten Klümpchen mit dem Glasstab mehr fühlen läßt; dann der Rückstand abfiltriert. Im Filtrate befindet sich die Schwefelsäure als Natriumsulfat, im Rückstande die alkalischen Erden als Karbonate. Diese wäscht man einigemal mit starker Sodalösung, dann mit verdünnter 5%iger Sodalösung, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden kann, und nun erst wäscht man mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion (vgl. Seite 67). Die Karbonate werden in Salpetersäure gelöst und die Lösung nach Seite 68 untersucht.

3. **Kieselsäure und Silikate** werden mit der 4—6fachen Sodamenge aufgeschlossen, genau wie es auf Seite 350 geschildert ist.

4. **Bleisulfat** schließt man auf durch Kochen mit konzentrierter Sodalösung, filtriert und wäscht zuerst mit Sodalösung und dann mit Wasser. Calciumsulfat wird ebenfalls leicht durch Kochen mit Sodalösung zersetzt, Strontiumsulfat ebenso vollständig, wenn auch weniger leicht, Baryumsulfat dagegen nur unvollständig.

5. **Metazinnsäure**, wie sie erhalten wird durch Oxydation von metallischem Zinn durch Salpetersäure, läßt sich leicht in Lösung bringen durch Aufkochen mit wenig konzentrierter Salzsäure und nachheriges Behandeln mit viel kaltem Wasser (vgl. Seite 214).

Das in der Natur vorkommende Zinndioxyd (Zinnstein), sowie die stark geglühte Metazinnsäure lassen sich nicht auf diese Weise in Lösung bringen, wohl aber leicht nach einer der auf

Seite 127 angegebenen Methoden aufschließen. Meistens wendet man die Soda-Schwefel-Methode an.

6. **Unlösliche Fluoride** werden durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt und die entstandenen Sulfate, wie sub 2 angegeben, weiter behandelt.

7. **Titandioxyd** wird durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat im Platintiegel (vgl. Seite 110 und 79) aufgeschlossen, auch durch Schmelzen mit Soda, Extraktion der Schmelze mit kaltem Wasser und Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure (vgl. Seite 114).

8. **Chromoxyd und Chromeisenstein** werden durch Schmelzen mit Soda nach Zusatz von wenig Salpeter, oder besser Natriumperoxyd aufgeschlossen (vgl. Seite 92).

9. **Die unlöslichen komplexen Cyanverbindungen** werden durch Kochen mit Natronlauge in der Porzellanschale leicht und vollständig zersetzt. (Vergl. Seite 269).

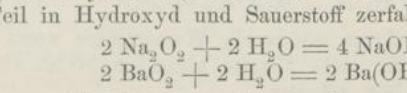
Nach dem Kochen mit der Lauge verdünnt man mit Wasser und filtriert. Das Filtrat enthält die Säuren als Natriumsalze und kann unter Umständen auch Zink und Aluminium enthalten. Man säuert daher einen Teil des Filtrates mit Essigsäure an, übersättigt mit Ammoniak und filtriert, falls eine Fällung von $Al(OH)_3$ entsteht. Das Filtrat hievon versetzt man mit Schwefelammon, um allfällig vorhandenes Zink als Sulfid abzuscheiden.

Außer den unlöslichen Körpern unterwirft man auch die löslichen komplexen Cyanverbindungen (Ferro-, Ferri-, Kobalticyanalkalien) der Aufschließung, indem man sie mit konzentrierter Schwefelsäure abraucht (vergl. Seite 105).

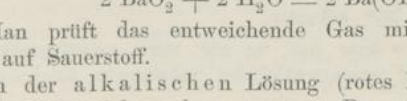
Beim Lösen einer Substanz, sei es in Wasser oder in Säuren, treten oft Erscheinungen auf, die für den weiteren Verlauf der Analyse von der größten Wichtigkeit sein können. So lassen sich weitgehende Schlüsse aus der Farbe und Reaktion der entsprechenden Lösung und einer etwa auftretenden Gasentwicklung ziehen. Man prüft die Substanz zunächst auf ihre Löslichkeit in Wasser, indem man ca. $^1/_2$ *gr* der fein zerriebenen Masse mit wenig kaltem Wasser versetzt und beobachtet, ob eine Gasentwicklung eintritt.

Eine Gasentwicklung tritt auf bei Anwesenheit von:

a) **Peroxyden der Alkalien oder alkalischen Erden**, die zum Teil in Hydroxyd und Sauerstoff zerfallen:



$$2\,Na_2O_2 + 2\,H_2O = 4\,NaOH + O_2$$



$$2\,BaO_2 + 2\,H_2O = 2\,Ba(OH)_2 + O_2$$

Man prüft das entweichende Gas mittels eines glimmenden Spans auf Sauerstoff.

In der alkalischen Lösung (rotes Lackmuspapier wird gebläut) befindet sich noch unzersetztes Peroxyd.

Man verdünnt stark mit Wasser und säuert, unter Abkühlung, sorgfältig mit Schwefelsäure an, fügt einige Kubikcentimeter Äther hinzu, hierauf etwas Kaliumdichromatlösung und schüttelt. Die Ätherschicht färbt sich bei Anwesenheit von Peroxyden (Wasserstoffperoxyd) blau. Noch besser läßt sich das Wasserstoffperoxyd mittels einiger Tropfen einer Titansulfatlösung nachweisen. Es tritt bei nur Spuren von Wasserstoffperoxyd deutliche Gelbfärbung der Lösung ein (vgl. Seite 47 und 113).

b) **Karbiden der alkalischen Erden** (Calciumkarbid).

Diese zerfallen in Acetylen, ein lauchartig riechendes, mit leuchtender Flamme brennbares Gas und Calciumhydroxyd:

$$\underset{\text{Calciumkarbid}}{CaC_2} + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + \underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2}$$

c) **Nitriden der alkalischen Erden** (Magnesiumnitrid).

Magnesiumnitrid zerfällt mit Wasser in Magnesiumhydroxyd und Ammoniak:

$$Mg_3N_2 + 6\,HOH = 3\,Mg(OH)_2 + 2\,NH_3$$

Bei Anwesenheit von viel Wasser beobachtet man keine Gasentwicklung, weil das Ammoniak sofort vom Wasser absorbiert wird; beim Kochen aber wird das Ammoniak ausgetrieben und läßt sich dann leicht durch Geruch etc. erkennen.

d) **Phosphiden der Alkalien und alkalischen Erden.** Diese entwickeln selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff.

$$Ca_2P_2 + 4\,H_2O = P_2H_4 + 2\,Ca(OH)_2$$

Sind geringe Mengen des Phosphides zugegen, so tritt nur der bekannte Knoblauchgeruch auf.

e) **Vielen Chloriden Bromiden und Jodiden der negativen Elemente (PCl_5 etc.).** Diese zerfallen alle in Halogenwasserstoff und Sauerstoffsäuren der negativen Elemente:

$$PCl_5 + 4\,H_2O = 5\,HCl + H_3PO_4$$

f) **Manchen selten vorkommenden Sulfiden** (MgS, Al_2S_3 etc.) Diese entwickeln durch Geruch und Bleipapier erkennbaren Schwefelwasserstoff:

$$MgS + 2\,HOH = Mg(OH)_2 + H_2S$$

Nach vollendeter Reaktion mit wenig Wasser, oder wenn keine Reaktion stattfand, fügt man mehr Wasser hinzu (ca. 10 bis 15 *ccm*), erhitzt zum Kochen und läßt erkalten.

Löst sich hiebei alles klar auf, so hat man selbstverständlich bei der Analyse nicht auf wasserunlösliche Substanzen Rücksicht zu nehmen.

Bleibt beim Behandeln der Masse ein Rückstand, so kann sich doch ein Teil gelöst haben, wovon man sich überzeugt, indem man die Lösung durch ein Filter gießt (so aber, daß der Rückstand möglichst vollständig im Reagensglas zurückbleibt) und einige Tropfen des Filtrates auf einem Platinblech (oder Uhrglas) sorgfältig zur Trockene verdampft. Man darf hiebei nicht glühen, weil flüchtige Verbindungen übersehen werden könnten. Ergibt die Eindampfprobe die Anwesenheit von wasserlöslichen Verbindungen, so entfernt man diese möglichst vollständig durch mehrmaliges Behandeln mit kleinen Mengen Wassers. Die so erhaltenen, wässerigen Auszüge werden vereinigt und für sich verarbeitet. Den im Wasser unlöslichen Rückstand versucht man in Säuren zu lösen und zwar, wo es angeht, zunächst in Salzsäure. Bei Anwesenheit von Blei oder Silber, welche man meistens in der Vorprüfung findet, wendet man Salpetersäure an.

Das Lösen in Säuren wird am besten bewirkt, indem man den Rückstand mit $^1/_2$ bis 1 *ccm* konzentrierter Säure übergießt (wobei auf eine auftretende Gasentwicklung zu achten ist), kocht und dann mit Wasser verdünnt, um die in Salzsäure unlöslichen Chloride zu lösen. Dabei darf man nicht vergessen, daß Wismut- und Antimonsalze mit viel Wasser unlösliche basische Chloride gehen; es darf daher nicht zu viel Wasser angewendet werden.

Bleibt bei der Behandlung mit Säuren ein Rückstand, so ist dieser nach Ermittlung der vorhandenen Körperklassen nach Seite 369 aufzuschließen.

II. Aufsuchung der Metalle (Kationen).

Jede einzelne der erhaltenen Lösungen wird für sich nach den folgenden Tabellen untersucht. (Vergl. Seite 374 ff).

Bemerkungen zu der allgemeinen Tabelle zur Aufsuchung und Trennung der Gruppen.

1. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff. Man bringt die saure Lösung (meist 50 bis 100 *ccm*) in einen Erlenmeyer-Kolben von 300 *ccm* Inhalt, versieht denselben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung eine dicht unterhalb der unteren Fläche mündende rechtwinklig gebogene Glasröhre geht und durch dessen andere Bohrung eine ebenfalls rechtwinklig gebogene Röhre bis beinahe auf den Boden des Kolbens reicht. Nun zieht man zunächst die längere Röhre so weit in die Höhe, daß sie nicht in die Flüssigkeit taucht und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, so daß der Wasserdampf aus beiden Röhren kräftig ausströmt. Alsdann verbindet man die längere Röhre durch einen

Tabelle VII.

Allgemeine Tabelle zur Aufsuchung und Trennung der Gruppen.

Man versetzt die Lösung mit Salzsäure solange eine Fällung entsteht, erwärmt gelinde und filtriert.

Niederschlag: $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $(TlCl)$[1]) weiß — Man prüft weiter nach Tabelle VIII, Seite 378.

Filtrat (kann alle übrigen Metalle enthalten):

Man leitet in die Lösung, welche auf je 100 *ccm* 5—10 *ccm* konzentrierte Säure enthalten soll, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein,[2]) verdünnt dann mit dem gleichen Volum Wasser, setzt das Einleiten noch eine Zeit lang fort und filtriert.

Niederschlag:

HgS, schwarz	As_2S_3, gelb	unlöslich in $(NH_4)_2S_2$ und Na_2S_2
PbS, schwarz	As_2S_5, gelb	
Bi_2S_3, braun	Sb_2S_3, orange	
CuS, schwarz	Sb_2S_5, orange	
CdS, gelb bis orange	SnS, braun	
	SnS_2, gelb	
unlöslich in $(NH_4)_2S_2$ und Na_2S_2[1])	Au_2S_3, schwarz	löslich in $(NH_4)_2S_2$ und Na_2S_2
	PtS_2, schwarz	
	MoS_3, braun	
	SeS, orange	
	TeS, schwarz	

Die Trennung der einzelnen Glieder dieser Gruppe erfolgt nach Tabelle IX, Seite 380.

Filtrat (kann die Metalle der III. und IV. Gruppe nebst Alkalien enthalten):

Das Filtrat wird durch Kochen völlig von H_2S befreit, dann 2 *ccm* konz. HNO_3 hinzugefügt und auf ein kleines Volum verdampft. Hievon nimmt man einen kleinen Teil, versetzt mit überschüssigem Ammonmolybdat und erwärmt gelinde: ein gelber Niederschlag zeigt die Anwesenheit von H_3PO_4 an.[3]) Hatte die Vorprüfung die Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Substanzen oder von Oxalsäure[4]) ergeben, so müssen diese vor der Prüfung auf H_3PO_4 zerstört werden. Zu diesem Zweck wird das Filtrat völlig zur Trockene verdampft und schwach geglüht. Nach dem Erkalten behandelt man mit wenig konz. **HCl**, kocht, fügt ein wenig H_2O hinzu, filtriert von etwaigem Kohlenstoff oder Kieselsäure ab[5]) und prüft einen kleinen Teil des erhaltenen Filtrates mit Ammonmolybdat auf H_3PO_4. Je nachdem nun Phosphorsäure ab- und anwesend ist, verfährt man nach **A** oder **B**.

A

Phosphorsäure ist abwesend.

Man verdünnt das Filtrat auf ca. 100 *ccm* mit H_2O, erhitzt zum Sieden, fügt NH_3 bis zur alkalischen Reaktion hinzu, und hierauf tropfenweise farbloses $(NH_4)_2S$ bis keine weitere Fällung entsteht und filtriert.

Niederschlag:

kann enthalten:
- FeS, Schwarz
- NiS, schwarz
- CoS, schwarz
- MnS, fleischf.
- ZnS, weiß
- $Al(OH)_3$, weiß
- $Cr(OH)_3$, grün
- UO_2S, braun
- $Ti(OH)_4$, weiß

Die Trennung der einzelnen Glieder dieser Gruppe geschieht nach Tab. X, S. 382.

Filtrat:

kann enthalten: Ca, Sr, Ba, Mg, Alkalien.

Man konzentriert, fügt HCl hinzu, kocht und filtriert vom ausgeschiedenen S ab, fügt NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ hinzu, erwärmt gelinde[6]) und filtriert.

Niederschlag:

kann enthalten:
- $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ } weiß

Die weitere Verarbeitung geschieht nach Tab. XI, S. 385.

Filtrat:

kann enthalten: Mg und Alkalien.

Der Nachweis von Mg und Alkalien geschieht nach Tab. XII, S. 386.

B

Phosphorsäure ist anwesend.

Das Filtrat wird völlig zur Trockene verdampft und dann wiederum zweimal mit je 10 *ccm* konz. HNO_3 zur Trockene verdampft; dann fügt man ca. 10 *ccm* konz. HNO_3 und nach und nach 1 gr Stanniol hinzu, kocht auf ein kleines Volum ein, spült in einen hohen, engen Zylinder mit ca. 100 *ccm* Wasser, läßt über Nacht ruhig stehen, hebert dann die nun phosphorsäurefreie Flüssigkeit ab, sättigt mit H_2S, um die fast stets im Stanniol vorhandenen Verunreinigungen von Pb und Cu etc. zu entfernen, und filtriert.

Niederschlag: enthaltend die Verunreinigungen des Stanniols, wird vernachlässigt.

Filtrat: wird weiter wie sub A angegeben behandelt.

[1]) Außer diesen Körpern können durch HCl aus alkalischer Lösung gefällt werden: SiO_2H_2, WO_3H_2, $SbOCl$, Sb_2S_3, Sb_2S_5, As_2S_3, SnS_2 u. s. w. Auf diese Körper prüft man nach Tabelle IX, Seite 380. [2]) Siehe Bemerkung 1, Seite 373. [3]) Siehe Bemerkung 2, Seite 377. [4]) Siehe Bemerkung 3, Seite 377. [5]) Siehe Bemerkung 4, Seite 377. [6]) Vgl. Seite 61, § 2. [7]) HgS ist löslich in Na_2S_2, nicht aber in $(NH_4)_2S_2$.

$^1/_2$ *m* langen, mit einem mit dem Kippschen[1]) H_2S-Apparat in Verbindung stehenden und mit H_2S bereits gefüllten Gummischlauch und leitet einen kräftigen Strom von H_2S durch den Apparat, entfernt die Flamme und verschließt das kurze Rohr mit einem kurzen Gummischlauch mit eingeschobenem Glasstab, drückt das lange Rohr in die Flüssigkeit hinein, schüttelt kräftig einige Minuten lang und läßt dann etwas abkühlen. Hierauf öffnet man das kurze Rohr, schließt den Hahn des Kippschen Apparates, entfernt den Stopfen und gießt ein gleiches Volum kaltes destilliertes Wasser hinein,[2]) verschließt wieder, leitet von Neuem H_2S kräftig durch, verschließt das kurze Rohr und schüttelt tüchtig für weitere 2 bis 3 Minuten, nach welcher Zeit die Ausfällung beendet ist und der Niederschlag sofort filtriert werden kann.[3])

Ergibt die Vorprüfung die Anwesenheit von oxydierenden Substanzen (vergl. Seite 7 sub 3) oder auch von Arsensäure, so reduziert man diese zweckmäßig vor dem Einleiten von H_2S mit schwefliger Säure. Zu diesem Zwecke bringt man die schwach salz- oder schwefelsaure,[4]) möglichst konzentrierte Lösung in den Erlenmeyer-Kolben, fügt 100 *ccm* mit SO_2 gesättigtes destilliertes Wasser hinzu, kocht mit aufgesetztem Stopfen, der mit Ein- und Ableitungsröhren versehen ist, eine Viertelstunde lang, gießt dann rasch 10 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzu und setzt das Kochen unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure fort, bis alles überschüssige SO_2 vertrieben ist.[5]) Nun entfernt man den CO_2-Apparat und leitet H_2S, wie oben geschildert, ein.[6]) Durch diese Art des Verfahrens hat man die große Annehmlichkeit, den Niederschlag frei von elementarem Schwefel zu erhalten.

---

[1]) Den H_2S leite man nie direkt vom Kippschen Apparat in die Probelösung, sondern zuerst durch eine mit Wasser versehene Waschflasche und dann durch ein mit Watte gefülltes Chlorcalciumrohr. Letzteres hat den Zweck, Staub und mitgerissene Flüssigkeitsteilchen aus der Waschflasche zurückzuhalten.

[2]) Vergl. Seite 174. Trennung von Hg, Pb etc. von den vorhergehenden Gruppen,

[3]) Vergl. auch Gräbe, B. B. 31, Seite 2981 (1898).

[4]) In stark sauren Lösungen werden Ferrisalze durch SO_2 nur höchst unvollkommen reduziert. Sind also Ferrisalze zugegen, so versetzt man die Lösung mit Ammoniak, bis eine bleibende Fällung entsteht, und fügt erst dann SO_2-Wasser hinzu, oder besser, man leitet SO_2-Gas, das nach Seite 291 aus Natriumbisulfat und konzentrierter Schwefelsäure bereitet wird, in die Lösung.

[5]) Das Entfernen des SO_2 ist nötig, weil sonst beim Einleiten von H_2S Schwefel sich ausscheidet:

$$SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + 3\,S$$

[6]) Bei Anwesenheit von Pb-, Ba- oder Sr-Salzen werden diese beim Einleiten von SO_2 in Sulfate verwandelt und scheiden sich aus. In diesem Falle filtriert man die Lösung vor dem Einleiten von H_2S und untersucht den Rückstand für sich nach Seite 370.

2. Die Prüfung auf H_3PO_4 darf an dieser Stelle nicht unterlassen werden. Wie aus der Tabelle ersichtlich, trennt man die Metalle der III. Gruppe von denen der IV. Gruppe durch Fällung mit Ammoniak und Schwefelammonium. Wären außer **Ca, Sr, Ba, Mg** in der sauren Lösung noch **Phosphorsäure** oder **Oxalsäure** zugegen, so würde auf Zusatz von Ammoniak **Ca-, Sr-, Ba-, Mg-Phosphat,** nebst **Ca-, Sr-, Ba-Oxalat** gefällt werden (vergl. Seite 63) und so in die III. Gruppe kommen, in welcher auf sie nicht geprüft wird.

Man muß die Phosphorsäure daher, vor der Fällung mit Ammoniak und Schwefelammonium, wie in der Tabelle angegeben (vergl. auch Seite 319), durch Eindampfen mit Zinn- und Salpetersäure abscheiden. Bei Abwesenheit von Chrom kann man oft die Phosphorsäure als basisches Ferriphosphat (vergl. Seite 317) abscheiden.

3. Die Oxalsäure erkennt man meistens in der Vorprüfung beim Erhitzen mit konzentrierter H_2SO_4, wobei brennbares CO entwickelt wird. Da aber auch Formiate und andere organische Substanzen beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd entwickeln, so beweist das Auftreten von CO nicht bestimmt die Anwesenheit von Oxalsäure, sondern nur die Möglichkeit ihres Vorhandenseins. Häufig aber läßt sich das CO in der Vorprüfung nicht erkennen, z. B. bei Anwesenheit von viel Chlorid oder anderen Salzen, welche beim Erhitzen mit konzentrierter H_2SO_4 Gase oder Dämpfe entwickeln, die die Verbrennung nicht unterhalten. CO würde in diesem Falle nicht brennen. Wird CO in der Vorprüfung nicht nachgewiesen und tritt keine Verkohlung ein, so prüft man die ursprüngliche Substanz wie folgt auf Oxalsäure: Eine kleine Probe wird in einer Porzellanschale mit konzentrierter Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, gekocht und filtriert. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, gekocht, um CO_2 zu verjagen, mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt und von neuem mit Essigsäure angesäuert: ein weißer in Essigsäure unlöslicher Niederschlag zeigt Oxalsäure an.

4. Tritt durch Erhitzen der ursprünglichen Substanz im Glührohr Verkohlung und Entwicklung von brenzligen Dämpfen ein, so beweist dies die Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Stoffen wie: Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Stärke etc., Körper, die die Fällung von Aluminium und Chrom etc. durch Ammoniak und Schwefelammonium verhindern (vergl. Seite 79). Aus diesem Grunde müssen diese Körper durch Glühen zerstört werden. Nach dem Glühen extrahiert man die entstandenen Karbonate oder Oxyde mit konzentrierter Salzsäure und filtriert. Es bleibt hiebei fast immer ein schwarzer Rückstand von Kohle, den man gründlich

mit Wasser auswäscht, trocknet und bis zum völligen Abbrennen des Kohlenstoffs erhitzt, wobei oft ein in Salzsäure unlösliches Oxydgemisch von Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3 mit SiO_2 zurückbleibt. Dieses Gemisch wird für sich untersucht. Um es in Lösung zu bringen, schließt man es durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat auf (vergl. Seite 79). Die Metalloxyde gehen in Lösung, während SiO_2 ungelöst zurückbleibt und nach Seite 350 und 368 sub 4 erkannt werden kann.

Tabelle VIII.

Untersuchung von Gruppe I.

Der durch HCl erzeugte Niederschlag kann enthalten:
$AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, ($TlCl$).[1])

Derselbe wird mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit wenig Wasser gekocht und heiß filtriert.

Rückstand	Lösung
Kann **$AgCl$, Hg_2Cl_2** und noch **$PbCl_2$** enthalten. Man wäscht mit kochendem Wasser bis zur völligen Entfernung des $PbCl_2$ und behandelt den Rückstand im Filter mit **NH_3**.[2]) **Rückstand** / **Lösung**	War viel Blei zugegen, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Nadeln von **$PbCl_2$** ab. Bei Anwesenheit von wenig Blei findet keine Ausscheidung von $PbCl_2$ statt. Man versetzt in allen Fällen die Lösung mit $K_2Cr_2O_7$: Ein **gelber Niederschlag** von **$PbCrO_4$** zeigt **Pb** an.
$HgNH_2Cl + Hg$ **schwarz** zeigt **Hg** an.	enthält **$Ag(NH_3)_2Cl$** Man säuert mit HNO_3 an; **weißes, käsiges $AgCl$** zeigt **Ag** an.

Bemerkungen zu Tabelle VIII.

War die ursprüngliche Lösung von alkalischer Reaktion (Rötung von Phenolphtalein), so kann sie die Glieder der I. Gruppe nicht enthalten, aber sie kann dennoch auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in vielen Fällen eine Fällung geben, die dann selbstverständlich nicht nach Tabelle VIII, sondern nach speziellen Methoden untersucht wird.

So geben Wasserglaslösungen auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, aber auch von Salpeter- oder Schwefelsäure, eine

[1]) Die Anwesenheit des Thalliums weist man auf trockenem Wege nach (Flammenfärbung grün]; siehe Anhang.

[2]) Vgl. Seite 235 Fußnote 3.

[3]) Bei Gegenwart von freiem Ammoniak oder Cyankalium könnte die alkalische Lösung Silber, bei Gegenwart von KOH oder NaOH Blei enthalten.

weiße, gallertartige Fällung von Kieselsäure. Die Alkaliwolframate geben in der Kälte eine weiße, amorphe, in der Hitze eine gelbliche Fällung von Wolframsäure (vergl. Seite 432).

Die Sulfosalze des Arsens, Antimons und Zinns werden durch Säuren, unter Abscheidung gelber Niederschläge (Arsen-, Antimon- und Zinnsulfid), die in verdünnter Säure unlöslich sind, zersetzt.

Die Wasserglaslösungen werden, wie auf Seite 347 geschildert, durch Eindampfen mit Säure von Kieselsäure befreit und das Filtrat hievon nach dem gewöhnlichen Gange auf Metalle geprüft.

In ganz derselben Weise verfährt man mit Alkaliwolframatlösungen; hiebei bleibt die Wolframsäure ungelöst, während die Metalle gelöst werden.

Waren Sulfosalze vorhanden, so zersetzt man die Lösung mit verdünnter Säure, filtriert und untersucht den Niederschlag nach Tabelle IX und die Lösung auf alkalische Erden und Alkalien nach Tabelle XI und XII.

Nur bei Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Säuren, Zucker etc. ist die Lösung noch auf Aluminium und Titan zu prüfen. (Vergl. Seite 79 und 113).

Tabelle IX.

Untersuchung von Gruppe II.

Die frisch gefällten Sulfide werden gründlich mit H_2S-haltigem Wasser gewaschen und die Flüssigkeit mittels einer Saugpumpe möglichst vollständig abgesaugt, der Niederschlag in eine Porzellanschale abgeklatscht, mit gelbem $(NH_4)_2S_2$[1]) übergossen, unter beständigem Umrühren einige Minuten gelinde erwärmt [langes Sieden ist zu vermeiden (vgl. Seite 201)] und filtriert.

Rückstand kann enthalten: **HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS**.

Man wäscht zuerst mit schwefelammoniumhaltigem Wasser, dann mit H_2S-haltigem Wasser, saugt die Flüssigkeit ab, behandelt in einer Porzellanschale mit Salpetersäure (spez. Gew. 1·2)* und erwärmt; es lösen sich alle Sulfide, ausgenommen **HgS**. Man filtriert und wäscht mit Wasser aus.

* $HNO_3 + H_2O$

Lösung $[AsS_4(NH_4)_3, SbS_4(NH_4)_3, SnS_3(NH_4)_2]$.

Man verdünnt die Lösung stark mit Wasser und fügt HCl bis zur sauren Reaktion hinzu, kocht, läßt die ausgefällten Sulfide sich absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, filtriert und wäscht den Rückstand.

Zur Trennung von Arsen-, Antimon- und Zinnsulfid verfährt man nach einer der nachstehenden Methoden.

1. Man kocht den Rückstand, der immer stark mit Schwefel verunreinigt ist, mit konz. HCl (1 : 1) bis zum Aufhören der H_2S-Entwicklung und filtriert:

Rückstand HgS.

Man löst in Königswasser, verdampft fast zur Trockene, versetzt mit Wasser und filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab.

Das Filtrat versetzt man mit Zinnchlorür; eine weiße Fällung von Hg_2Cl_2, die auf weiteren Zusatz von $SnCl_2$ grau wird, zeigt Hg an.[4])

Lösung $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Cd(NO_3)_2$.

Man dampft auf ein kleines Volumen ein, fügt einige Kubikzentimeter verdünnter H_2SO_4[2]) hinzu und verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, verdünnt nach dem Erkalten mit wenig*) Wasser und filtriert.

Rückstand $PbSO_4$.

Das Entstehen von weißem $PbSO_4$ zeigt Pb an. Man kontrolliert durch die Kohlenedelstäbchenreaktion: Duktiles Metallkorn, löslich in Salpetersäure, zeigt Pb an.

Lösung $[CuSO_4, Bi_2(SO_4)_3, CdSO_4]$.

Man übersättigt die Lösung mit NH_3 und filtriert:

Rückstand $BiSO_4OH$.

Der weiße Niederschlag: $BiSO_4OH$ zeigt bei richtigem Arbeiten[3]) Bi an. Man kontrolliert die Anwesenheit des Bi, indem man den Niederschlag auswäscht, in wenig HCl löst und die salzsaure Lösung mit einer alkalischen Lösung von Kaliumstannit versetzt.

Eine schwarze Fällung (metallisches Bi) zeigt Bi an.

Lösung $Cu(NH_3)_4SO_4$, $Cd(NH_3)_4SO_4$.

Eine blaue Färbung der Lösung zeigt Cu an.

Man versetzt mit KCN bis zur Entfärbung und leitet H_2S ein: Ein gelber Niederschlag zeigt Cd an.

Man konstatiert mittels der Flammenreaktion. Zu diesem Zweck bringt man etwas von dem abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag an einen Asbestfaden, röstet sorgfältig in der oberen Oxydationsflamme und erzeugt dann auf der Porzellanschale den Oxydbeschlag (Seite 173). Wird der braune Beschlag beim Befeuchten mit $AgNO_3$-Lösung blauschwarz, so ist Cd anwesend.

Rückstand $As_2S_3 + S$.

Man behandelt den Rückstand samt Filter in einem bedeckten Becherglas mit rauchender HNO_3, bis alles gelöst ist und keine braunen Dämpfe mehr entweichen, verdampft dann auf ein kleines Volumen, fügt NH_3 im Überschuß hinzu, versetzt mit $MgCl_2$ und rührt kräftig um. Bei Anwesenheit von viel As wird sofort eine weiße, kristallinische Fällung von $AsO_4(NH_4)Mg + aq$ entstehen. Bei geringen Mengen Arsen bildet sich der Niederschlag erst nach längerem Stehen. Wenn nach 12stündigem Stehen keine Fällung entsteht, so ist kein Arsen zugegen. As.

*** Lösung $SbCl_3$, $SnCl_4$.**

Man konzentriert die Lösung auf ein kleines Volumen, bringt einige Tropfen derselben auf ein Platinblech und legt ein Stück blankes Zinkblech in die Flüssigkeit, so aber, daß es das Platin berührt. Nach einigen Sekunden entfernt man das Zn und beobachtet, ob sich in HCl unlöslicher schwarzer Fleck auftritt. Ein solcher zeigt Antimon an. Nun läßt man das Zink wiederum einwirken, bis die Wasserstoffentwicklung fast ganz aufhört, spült sorgfältig, ohne den Kontakt des Platins mit dem Zink zu lösen, mit destilliertem Wasser ab, entfernt das Zink, indem man etwa dem Zink anhaftendes Zinn am Platinblech abstreift, löst in einem Tropfen konz. HCl, bringt die Lösung in ein Glühröhrchen und fügt einen Tropfen $HgCl_2$ hinzu. Eine weiße, eventuell graue Fällung zeigt Zinn an.

2. Man erwärmt das Gemenge der 3 Sulfide + Schwefel mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat und filtriert:

Rückstand Sb_2S_3, SnS_2, S.

Man löst in konz. HCl und behandelt wie sub 1 bei*.

Lösung $[AsS(SNH_4)_3 + AsS(ONH_4)_3]$.

Man säuert mit HCl an, wobei gelbes Arsensulfid ausfällt, welches die Anwesenheit des Arsens anzeigt. Um Arsen noch sicherer zu konstatieren, führt man das Sulfid mittels rauchender HNO_3, wie sub 1 angegeben, in Arsensäure über und fällt letztere als $Mg(NH_4)O_4As$. Die Überführung des Arsensulfides in Arsensäure läßt sich statt mit rauchender HNO_3, noch besser durch Lösen desselben in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd bewerkstelligen (vgl. Seite 221).

Zur Sicherheit prüft man noch den Magnesiumniederschlag auf trockenem Wege, durch Erzeugen des Oxydbeschlages auf der Porzellanschale (Seite 155) und Behandeln desselben mit $AgNO_3$ und NH_3. Ein gelber Anflug zeigt Arsen an.

[1]) Man wendet gelbes Ammonsulfid an, weil das eventuell vorhandene SnS in farblosem Ammonsulfid nicht löslich ist. Es löst sich nur in gelbem Ammonsulfid (siehe Zinn, Seite 209). [2]) Bei Anwesenheit von viel Pb wird auf Zusatz von verdünnter H_2SO_4 zu der salpetersauren Lösung sofort ein weißer Niederschlag von Bleisulfat entstehen. Bei Gegenwart von nur wenig Pb entsteht der Niederschlag erst nach dem Vertreiben der HNO_3 durch Verdampfen mit H_2SO_4 und Verdünnen mit wenig H_2O (vgl. Seite 150). [3]) Man darf nicht zu viel Wasser zusetzen, weil sonst das Bi als basisches Sulfat gefällt würde (Seite 161). [4]) Bei Anwesenheit von Gold, Platin und viel Zinn sind die Sulfide dieser Metalle dem Quecksilbersulfid beigemengt. Vermutet man die Anwesenheit dieser Stoffe, so prüft man nur einen kleinen Teil des Niederschlages wie in der Tabelle angegeben auf Quecksilber, den größeren Teil aber verwendet man zur Prüfung auf Gold, Platin, Zinn und Blei (das beim Behandeln des H_2S-Niederschlages mit Salpetersäure, durch Oxydation des eventuell vorhandenen Bleisulfides, als Bleisulfat zugegen sein kann). Zu diesem Zwecke wird der gut gewaschene Niederschlag getrocknet und mit einem Gemenge von 1 Teil Soda und 1 Teil Cyankalium im Porzellantiegel geschmolzen, wobei Au, Pt, Sn und Pb zu Metall reduziert werden. Man behandelt die Schmelze mit Wasser und das zurückbleibende Metall mit Salpetersäure und prüft die Lösung mit Schwefelsäure auf Pb. Einen nach der Behandlung mit Salpetersäure bleibenden Rückstand erwärmt man mit konzentrierter Salzsäure, gießt die Lösung ab und prüft sie mittels $HgCl_2$ auf Sn. Den nun bleibenden grauen Rückstand löst man in Königswasser und prüft auf Gold und Platin, indem man die Lösung mit Chloramonium versetzt, im Wasserbade zur Trockene verdampft und den Rückstand mit wenig Wasser behandelt. Ein gelber kristallinischer Rückstand von $(PtCl_6)(NH_4)_2$ zeigt Platin an. Die hiervon abfiltrierte Lösung versetzt man mit $FeSO_4$, kocht und filtriert und prüft den Niederschlag am Kohlenedelstäbchen auf Gold (vgl. Seite 226). [5]) Häufig entsteht hier eine weiße oder braune Fällung von $Al(OH)_3$, oder $Fe(OH)_3$, wenn die ursprüngliche Substanz diese Körper enthielt und der H_2S-Niederschlag mangelhaft gewaschen wurde.

Tabelle X A.

Untersuchung von Gruppe III.

Der durch Ammoniak und Schwefelammonium bei Gegenwart von Salmiak erzeugte Niederschlag wird viermal mit $(NH_4)_2S$-haltigem Wasser, dann dreimal mit Wasser gewaschen und hierauf in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren mit kalter, doppeltnormaler Salzsäure behandelt, bis keine H_2S-Entwicklung mehr auftritt und filtriert:

Rückstand CoS, NiS. — **Lösung [$FeCl_3$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, UO_2Cl_2, $MnCl_2$, $ZnCl_2$ (Spuren $NiCl_2$)].**

Man prüft den gut gewaschenen Rückstand auf **Kobalt**, indem man eine kleine Probe davon in der **Boraxperle** erhitzt: Eine **blaue Perle** zeigt **Co** an. Zur Prüfung auf **Nickel** löst man eine kleine Probe des Rückstandes in wenigen Tropfen Königswasser, dampft zur Trockene, löst in wenig H_2O, fügt **KCN** tropfenweise bis zur völligen Lösung des entstehenden Niederschlages zu, fügt 2—3 *ccm* Natronlauge hinzu und leitet in die kalte Lösung Chlor ein (vgl. Seite 129).

Bei Anwesenheit von **Nickel** entsteht nach wenigen Minuten eine **schwarze Fällung** von **$Ni(OH)_3$**.

NB. War beim Prüfen des **Co** die Perle **braun**, so ist die Anwesenheit des **Ni** erwiesen; eine weitere Prüfung ist unnötig. Es können aber **geringe Mengen Co** zugegen sein. Um diese zu konstatieren, löst man eine größere Menge des Niederschlages in Königswasser, verdampft zur Trockene, löst in möglichst wenig H_2O, fügt eine **konzentrierte Kaliumnitritlösung** hinzu, säuert mit Essigsäure an und läßt 12 Stunden stehen. Ein **gelber kristallinischer** Niederschlag von **$Co(NO_2)_3K_3$** zeigt **Co** an. (vgl. Seite 135).

Noch besser prüft man nach Vogel auf Kobalt. Man neutralisiert die Lösung mit Na_2CO_3, bis eine bleibende Trübung entsteht, versetzt mit viel Ammonrhodanat (1 : 5), fügt Amylalkohol und ein gleiches Vol. Äther hinzu und schüttelt. **Blaufärbung** der Amylalkoholätherlösung zeigt **Co** an. (Vgl. S. 135).

Man dampft auf ein kleines Volumen ein, oxydiert mit 1—2 *ccm* konz. HNO_3, fügt NaOH hinzu bis zur stark alkalischen Reaktion, kocht und filtriert:

Rückstand [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $U_2O_7Na_2$, $Mn(OH)_2$, Spuren $Ni(OH)_2$]. — **Lösung [$Al(ONa)_3$, $Zn(ONa)_2$].**

Den mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlag löst man in möglichst wenig konz. HCl, verdünnt ein wenig mit heißem H_2O und kocht mehrere Minuten[1]), fügt 10 *ccm* Chlorammoniumlösung hinzu, fällt kochend mit NH_3 bis letzteres eben vorwaltet und filtriert möglichst rasch.

Rückstand [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $U_2O_7Na_2$]. — **Lösung $MnCl_2$** und Spuren von $NiCl_2$.

Man säuert mit HCl an, fügt NH_3 im Überschuß hinzu und filtriert:

Rückstand $Al(OH)_3$ — **Lösung [$Zn(NH_3)_4]Cl_2$.**

Man löst in möglichst wenig konz. HCl, fügt viel Ammonkarbonat hinzu, erhitzt zum beginnenden Sieden (ja nicht lange kochen) und filtriert:

Rückstand [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$]. — **Lösung [$UO_2(CO_3)_3](NH_4)_4$.**

Prüfung auf Eisen: Man löst eine kleine Probe des Rückstandes in einigen Tropfen HCl, verdünnt mit H_2O und fügt einen Tropfen $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung hinzu: eine **dunkelblaue Fällung** von **Berlinerblau** zeigt **Fe** an.[2])

Prüfung auf Chrom: Man schmilzt eine zweite Probe des Rückstandes mit **Soda** und **Salpeter** in einer Platinspirale. Nach dem Erkalten zerdrückt man die Schmelze auf einem Porzellanteller mit einem Pistill, löst in einigen Tropfen H_2O, säuert mit Essigsäure an und fügt einen Tropfen Silbernitrat hinzu; eine **rote Fällung** von **Silberchromat** zeigt **Cr** an.

Man säuert mit HCl an und fügt Ferrocyankalium hinzu: eine **braune Fällung** oder **Färbung** zeigt **U** an.

Man fügt, falls **Ni** anwesend ist, einige Tropfen Cyankaliumlösung hinzu, dann $(NH_4)_2S$ und kocht: Eine **fleischrote Fällung** von **MnS** zeigt **Mn** an.

Man konstatiert, indem man eine kleine Probe des Niederschlages mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech schmilzt: **Grüne Schmelze**, welche mit H_2O eine **grüne Lösung** liefert, die auf Zusatz von Essigsäure **rot** wird, zeigt **Mn** an.

Ein **weißer gallertartiger Niederschlag** zeigt **Al** an. Man konstatiert durch die **Thénard-Blau-Reaktion** Seite 80.

Man säuert mit Essigsäure an und leitet H_2S ein. Ein **weißer Niederschlag von ZnS** zeigt **Zn** an. Man konstatiert durch die **Rinmanns-Grün-Reaktion**[*] (siehe Tabelle II, Seite 143).

[1]) Das Kochen ist Zweck, die höheren Manganchloride in Manganochlorid zu verwandeln. Würde man das Kochen unterlassen, so würde ein großer Teil des Mangans, unter Umständen alles, in den Ammoniakniederschlag übergehen, vgl. Verhalten von Manganosalzen zu KOH und NH_3 (Seite 118 und 119).

[2]) Um nachzuweisen, ob das Eisen in der ursprünglichen Substanz als **Ferro-** und **Ferrisalz** vorhanden war, prüft man die wässerige oder salzsaure Lösung der ursprünglichen Substanz mit **Ferro-** und **Ferricyankalium** (vgl. Seite 98 und 107). **Häufig ist es aber nicht möglich zu entscheiden, in welcher Form das Eisen in der ursprünglichen Substanz vorhanden war,** weil beim Lösen Umsetzungen eintreten können. Läge z. B. ein Gemisch von festem Ferrosulfat und viel Kaliumdichromat vor, so würde beim Behandeln derselben mit Wasser nur ein Teil der beiden, für sich löslichen Salze, nämlich der **Überschuß des Kaliumdichromates** in Lösung gehen, während alles Eisen in **basisches Ferrisulfat** und ein Teil der Chrome als Chromhydroxyd ungelöst blieben:

$$K_2Cr_2O_7 + 8\,FeSO_4 + 4\,H_2O = 3\,Fe_2O(SO_4)_2 + 2\,Cr(OH)_3 + 2\,KOH$$

Beim Behandeln der Masse mit **verdünnter** Salzsäure würde alles gelöst werden, die Lösung enthielte aber: **Ferrichlorid, Chromichlorid** und **Kaliumdichromat.**

Ein zweites Beispiel. Es liegt ein Gemisch von **viel Stannochlorid** und **wenig Ferrichlorid** vor. Beim Lösen des Gemisches in Salzsäure würde eine Lösung resultieren, welche **Ferro-, Stanni-** und **Stannochlorid** enthielte.

Tabelle X B. **Untersuchung von Gruppe III.**

Der durch NH_3 und $(NH_4)_2S$, bei Gegenwart von NH_4Cl, erzeugte Niederschlag wird viermal mit $(NH_4)_2S$-haltigem Wasser, dann dreimal mit reinem Wasser gewaschen und hierauf in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren mit kalter, doppeltnormaler Salzsäure behandelt, bis keine H_2S-Entwicklung mehr auftritt und filtriert:

Rückstand CoS, NiS. — **Lösung [$FeCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, UO_2Cl_2, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, mit Spuren von $NiCl_2$]**

Man behandelt wie in Tabelle X A. Seite 382.

Man kocht bis zur völligen Verjagung von H_2S, fügt Bromwasser im Überschuß hinzu, kocht das überschüssige Brom fort, bringt die Lösung in einen kleinen Erlenmeyerkolben, neutralisiert die kalte Flüssigkeit fast mit Na_2CO_3, fügt in Wasser aufgeschlämmtes Baryumkarbonat hinzu, schüttelt gut durch, verkorkt den Kolben und läßt den Niederschlag sich absetzen. Nach zirka 1 Stunde gießt man die überstehende Lösung durch ein Filter:

Lösung ($MnCl_2$, $ZnCl_2$, Spuren $NiCl_2$ und $BaCl_2$). — **Rückstand [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $[UO_2(CO_3)_3]Ba_2$.**

Man fügt verdünnte H_2SO_4 in der Hitze hinzu, bis zur völligen Ausfällung des Baryums und filtriert das $BaSO_4$ ab. Die nunmehr Ba-freie Lösung versetzt man mit NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion, erwärmt gelinde und filtriert:

Rückstand $Mn(OH)_2$ Spuren $Ni(OH)_2$ — **Lösung $Zn(ONa)_2$**

Man löst in HCl, kocht, neutralisiert mit NH_3 und, falls Ni gefunden wurde, fügt man einige Tropfen einer KCN-Lösung hinzu und hierauf $(NH_4)_2S$ und kocht: ein fleischroter Niederschlag zeigt **Mn** an.

Man bestätigt durch die Soda-Salpeter-Schmelze. Vgl. Tabelle XA.

Man säuert die Lösung mit Essigsäure an und leitet H_2S ein; ein weißer Niederschlag von ZnS zeigt **Zn** an. Man bestätigt durch die Rinnmanns-Grün-Reaktion. Vgl. Tabelle XA.

Man wäscht mit Wasser, bis das Filtrat keine Fällung mit $(NH_4)_2S$ erzeugt, löst dann in wenig verdünnter HCl, fällt das Ba kochend mit verdünnter H_2SO_4 als $BaSO_4$ und filtriert:
Das Ba-freie Filtrat verdampft man auf ein kleines Volumen, versetzt mit einem Überschuß von Ammonkarbonat, erhitzt zum beginnenden Sieden, fügt ein wenig NH_3 hinzu und filtriert:

Rückstand [$Fe(OH_3)$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH_3)$]. — **Lösung $[UO_2(CO_3)_3](NH_4)_4$**[1]

Man löst in wenig verdünnter Schwefelsäure und prüft einige Tropfen der entstehenden Lösung durch Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$ auf Fe: Berlinerblau zeigt **Fe** an. Den Rest der Lösung versetzt man mit starker Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion, fügt hierauf einige Kristalle von Kaliumpermanganat hinzu und kocht. Es wird hiebei das Chrom, unter Abscheidung von Braunstein zu Natriumchromat oxydiert. Zu der heißen deutlich violett gefärbten Lösung fügt man tropfenweise absoluten Alkohol, bis die violette Färbung verschwindet, verdünnt ein wenig mit Wasser und filtriert:

Rückstand — **Lösung [Na_2CrO_4, $Al(ONa)_3$].**

Man säuert mit HCl an und versetzt mit $K_4Fe(CN)_6$. Rotbrauner Niederschlag zeigt **U** an.

$Fe(OH)_3$ u. $MnO(OH)_2$ wird vernachlässigt

Das gelbe Filtrat säuert man sorgfältig mit verdünnter H_2SO_4 an, versetzt mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion und filtriert:

Rückstand $Al(OH)_3$. — **Lösung Na_2CrO_4.**

Weißer Niederschlag zeigt **Al** an. Man wäscht und bestätigt durch die Thénard-Blau-Reaktion.

Man teilt die gelbe Lösung in zwei Teile. Den einen Teil säuert man mit Essigsäure an und versetzt mit Silbernitrat: Eine rotbraune Fällung von Ag_2CrO_4 zeigt **Cr** an. Den zweiten Teil der Lösung säuert man mit verdünnter H_2SO_4 an, fügt 2—3 *cm* alkoholfreien Äther, hierauf einen Überschuß von Wasserstoffperoxydlösung hinzu und schüttelt:
Blaufärbung des Äthers zeigt **Cr** an.

[1]) Die Lösung enthält immer etwas Chrom, was aber den Nachweis des Urans nicht beeinträchtigt.

Tabelle XI.

Untersuchung von Gruppe IV.

Der durch Ammonkarbonat und Ammoniak erzeugte Niederschlag wird gründlich mit heißem Wasser gewaschen, in möglichst wenig verdünnter HNO_3 gelöst und sorgfältig in einem Porzellantiegel zur Trockene verdampft. (Ein Glühen des Rückstandes muß peinlich vermieden werden.) Einen kleinen Teil des trockenen Rückstandes löst man in möglichst wenig Wasser, filtriert von Filterfasern ab und versetzt die klare Lösung mit Gipslösung.

a) Es entsteht keine Fällung; abwesend: **Ba** und **Sr**; anwesend: **Ca**.

b) Es entsteht allmählich eine Fällung; abwesend: **Ba**; anwesend: **Sr** und vielleicht auch **Ca**.

c) Es entsteht sofort eine Fällung; anwesend: **Ba** und vielleicht auch **Ca** und **Sr**.

Erzeugt Gipslösung keine Fällung, so ist nur **Ca** zugegen; eine weitere Prüfung ist unnötig. Erzeugt Gipslösung eine Fällung, so muß der Niederschlag nach einer der folgenden Methoden weiter untersucht werden:

A. Die völlig trockenen Nitrate behandelt man mit nur wenigen Tropfen absoluten Alkohols, rührt um, gießt die alkoholische Lösung durch ein mit absolutem Alkohol benetztes Filter und fängt das Filtrat in einem kleinen Porzellantiegel auf:

Rückstand $[Ba(NO_3)_2, Sr(NO_3)_2$ mit noch $Ca(NO_3)_2]$.	Lösung $[Ca(NO_3)_2$ mit Spuren v. $Sr(NO_3)_2]$.
Man übergießt 3—4mal mit 2—3 *ccm* absolutem Alkohol und dekantiert jedesmal, um alles $Ca(NO_3)_2$ zu entfernen. Den Ca-freien Rückstand trocknet man, versetzt mit 3 *ccm* konz. HCl, verdampft zur Trockene und wiederholt diese Operation noch einmal. Die so erhaltenen trockenen Chloride behandelt man mit wenigen Tropfen 95%igen Alkohols, erwärmt und dekantiert durch ein mit 95%igen Alkohol benetztes Filter.	Man verjagt den Alkohol und prüft den Rückstand, nach dem Glühen am Platindraht und Befeuchten mit HCl in der Flamme. Ziegelrote Flamme zeigt **Ca** an.
Rückstand ($BaCl_2$ mit noch $SrCl_2$).	Lösung $SrCl_2$.
Man entfernt das überigbleibende $SrCl_2$ durch mehrmaliges Dekantieren mit 95%igem Alkohol und prüft den Rückstand in der Flamme: gelbgrüne Flamme zeigt **Ba** an.	Man verdampft die alkoholische Lösung und prüft den Rückstand in der Flamme: Karmesinrote Flamme zeigt **Sr** an. Bestätigt durch Prüfung der Flamme im Spektroskop (vgl. Spektraltafel).
Man löst den Rest des Rückstandes in wenig Wasser und versetzt in $K_2Cr_2O_7$ und Natriumacetat: gelbe Fällung von $BaCrO_4$ zeigt **Ba** an.	Bestätigt durch Prüfung der Flamme im Spektroskop (vgl. Spektraltafel).

B. Die trockenen Nitrate behandelt man mit $^1/_2$ *ccm* konz. HNO_3, rührt mit einem Glasstab gut um und filtriert durch ein kleines Asbestfilter unter Anwendung der Saugpumpe:

Rückstand $[Ba(NO_3)_2, Sr(NO_3)_2]$.	Lösung $[Ca(NO_3)_2]$
Man wäscht öfters mit konz. HNO_3, um alles $Ca(NO_3)_2$ zu entfernen, löst den Rückstand durch Aufgießen von wenig Wasser, verdampft zur Trockene, fügt einige Kubikcentimeter konz. HCl hinzu und verdampft wieder (dreimal), um die Nitrate in Chloride zu verwandeln. Die trockenen Chloride übergießt man mit $^1/_2$—1 *ccm* konz. HCl und halb soviel 95%igem Alkohol, erwärmt und filtriert durch ein Asbestfilter:	Man verdampft zur Trockene und prüft wie sub A.
Rückstand $BaCl_2$.	Lösung $SrCl_2$.
Man wäscht mehrmals mit 95%igem Alkohol und prüft den Rückstand wie sub A.	Man verdampft zur Trockene und prüft wie sub A.

Tabelle X B. **Untersuchung von Gruppe III.**

Der durch NH_3 und $(NH_4)_2S$, bei Gegenwart von NH_4Cl, erzeugte Niederschlag wird viermal mit $(NH_4)_2S$-haltigem Wasser, dann dreimal mit reinem Wasser gewaschen und hierauf in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren mit kalter, doppelnormaler Salzsäure behandelt, bis keine H_2S-Entwicklung mehr

Tabelle XII.

Untersuchung von Gruppe V (Mg und Alkalien).

Das Filtrat vom $(NH_4)_2CO_3$-Niederschlag kann Mg und Alkalien, nebst viel Ammonsalz enthalten. Man verdampft zur Trockene, glüht gelinde, um die Ammonsalze zu verjagen, löst in möglichst wenig verdünnter HCl, filtriert von ausgeschiedenem Kohlenstoff ab (vgl. Seite 59), teilt die Lösung in zwei Teile und prüft den einen Teil auf **Mg**, den anderen auf **K** und **Na**.

Prüfung auf Magnesium:

Den kleineren Teil der salzsauren Lösung versetzt man mit wenig NH_3 und fügt, falls eine Fällung entsteht, noch NH_4Cl hinzu, bis die Fällung sich wieder löst, setzt dann Natriumphosphat hinzu, rührt um und übersättigt stark mit Ammoniak: Eine weiße kristallinische Fällung zeigt **Mg** an.

Prüfung auf Kalium und Natrium:

Den größeren Teil der salzsauren, ammonsalzfreien, magnesiumhaltigen Lösung[1]) versetzt man in einer Porzellanschale vorsichtig mit Chlorbaryum, um vorhandene Sulfate in Chloride zu verwandeln, fügt hierauf, ohne das entstandene Baryumsulfat abzufiltrieren, Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu, kocht und filtriert:

Rückstand $[Mg(OH)_2$ eventuell $BaSO_4]$ — **Lösung** $[NaCl, KCl, Ba(OH)_2, BaCl_2]$.

Niederschlag wird vernachlässigt.

Man versetzt mit Ammonkarbonat und Ammoniak, erwärmt bis zum Kristallinischwerden des ausgefällten $BaCO_3$ und filtriert. Das Filtrat, das immer noch kleine Mengen von Baryum enthält, verdampft man abermals zur Trockene, verjagt die Ammonsalze, löst den Rückstand in wenig Wasser, fügt einige Tropfen Ammonkarbonat und Ammoniak hinzu, erwärmt und filtriert. Das nunmehr baryumfreie Filtrat verdampft man zur Trockene, verjagt die geringen Mengen von Ammonsalzen durch schwaches Glühen und prüft eine kleine Probe des Rückstandes auf seine Fähigkeit, die Flamme zu färben.

* *a*) Ist die Flamme violett, so ist **Kalium** anwesend, **Natrium** abwesend.

b) Ist die Flamme andauernd gelb, so ist **Natrium** anwesend. Man beobachtet durch Kobaltglas: erscheint dabei die Flamme rosa, so ist auch **Kalium** anwesend.

Den Rest des Rückstandes löst man in wenig Wasser, filtriert vom ausgeschiedenen Kohlenstoff ab, teilt die Lösung in zwei Teile und prüft den einen Teil auf Kalium, den anderen auf Natrium.

Prüfung auf Kalium.

1. $H_2[PtCl_6]$ erzeugt eine gelbe kristallinische Fällung von $K_2[PtCl_6]$.
2. Weinsäure, bei Gegenwart von Natriumacetat, erzeugt eine weiße kristallinische Fällung von $KHC_4O_6H_4$. **K.**

Prüfung auf Natrium.

$K_2H_2Sb_2O_7$ erzeugt eine weiße kristallinische Fällung. **Na.**

[1]) War Mg abwesend, so fällt selbstverständlich die Behandlung mit Baryumchlorid und Barytwasser fort. Man verfährt dann wie bei *.

III. Aufsuchung der negativen Elemente (Anionen).

Die Aufsuchung der Säuren (Anionen) findet stets nach der Aufsuchung der Metalle (Kationen) statt, denn es läßt sich aus der Vorprüfung (Erhitzen im Glührohr und Erhitzen mit verdünnter und konzentrierter H_2SO_4), aus den Löslichkeitsverhältnissen, sowie aus dem Gange der Analyse auf **An-** oder **Abwesenheit** vieler Säuren schließen.

Um Nebenreaktionen zu vermeiden, verwendet man bei der Prüfung auf Säuren nur die neutralen Alkalisalze.

Herstellung der Lösung zur Prüfung auf Säuren.

Wir unterscheiden zwei Fälle:

A. Die ursprüngliche Substanz enthält keine schweren Metalle.

a) Sie ist löslich in Wasser.

Man prüft die Lösung auf ihre Reaktion zu Lackmuspapier.

Alkalische Reaktion zeigen die Alkalicyanide, Alkalinitrite[1]), Borate, Trimetallphosphate, Alkalisulfide und Sulfosalze der Alkalien, Alkalisilikate u. a. m.

Saure Reaktion zeigen viele saure Salze.

Man teilt nun die erhaltene Lösung in zwei Teile. Ist sie neutral, so verwendet man sie direkt zur Prüfung auf Säuren; ist sie alkalisch, so wird die eine Hälfte mit Essigsäure, die andere mit Salpetersäure genau neutralisiert[2]); ist sie sauer, so neutralisiert man mit Sodalösung.

b) Die Substanz ist in Wasser sehr schwer bis unlöslich, dagegen leicht löslich in verdünnten Säuren.

Es kommen nur die Säuren der III. und IV. Gruppe in Betracht.

Man behandelt die trockene Substanz mit wenig konzentrierter Sodalösung, kocht und filtriert. Das Filtrat enthält alle Säuren als Natriumsalze, ausgenommen Phosphorsäure, welche bereits bei der Prüfung auf Metalle erkannt wurde.

Die erhaltene Lösung wird mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert.

---

[1]) Ganz reine Alkalinitrite reagieren nicht alkalisch. Die alkalische Reaktion der Handelssalze rührt von der Anwesenheit von Alkalioxyd oder Silikat her.

[2]) Dabei geben Sulfosalze, Silikate, Zinkate, Stannite, Stannate, Aluminate, Molybdate, Wolframate u. a. m. Fällungen. In diesen Fällen untersucht man die Niederschläge nach A Seite 358, die Filtrate nach Tabelle XIII.

c) Die Substanz ist weder in Wasser, noch in verdünnten Säuren löslich.

Anwesend können sein: **$BaSO_4$**, **$SrSO_4$**, ($CaSO_4$), **CaF_2**, **Silikate**, welche oft **H_3PO_4**, **HBO_2**, **H_2SO_4**, **HF** und **HCl** enthalten.

Man schließt mit Soda im Platintiegel auf, extrahiert mit Wasser und prüft die wässerige Lösung, nach der Neutralisation, auf Säuren.

Ist die Substanz in Wasser und Säuren zum Teil löslich, so extrahiert man erst mit Wasser, dann mit Sodalösung, schließt den Rückstand mit Soda auf, extrahiert die Schmelze mit Wasser und untersucht alle drei Lösungen getrennt.

B. Die Substanz enthält schwere Metalle.

a) **Sie ist löslich in Wasser** oder verdünnten Säuren und enthält keine nichtflüchtigen organischen Substanzen (keine Verkohlung im Glührohr).

Man versetzt die feste Substanz mit konzentrierter Sodalösung bis zur schwachalkalischen Reaktion, kocht und filtriert. Sind Ammonsalze zugegen, so setzt man das Kochen fort bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches und filtriert erst dann.

Die erhaltene Lösung teilt man in zwei Teile und neutralisiert den einen Teil mit Essigsäure, den anderen mit Salpetersäure.

b) **Die Substanz ist löslich in Wasser oder verdünnten Säuren und enthält nichtflüchtige organische Substanzen.** Sind gleichzeitig Metalle der H_2S- und $(NH_4)_2S$-Gruppe anwesend, so leitet man H_2S in die schwachsaure Lösung bis zur Sättigung ein, filtriert, setzt Ammoniak zum Filtrat bis zur schwachalkalischen Reaktion hinzu, filtriert, verdampft nach Zusatz von wenig Essigsäure, auf ein kleines Volumen, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und übersättigt das Filtrat mit fester Pottasche, filtriert, wenn nötig, säuert das Filtrat sorgfältig mit Eisessig an, rührt um und filtriert vom ausgeschiedenen Weinstein ab, den man, wie unter Weinsäure angegeben, weiter untersucht. Das Filtrat vom Weinstein prüft man auf die übrigen Säuren.

c) **Die Substanz ist in starken Säuren unlöslich.** Außer den unter *Ac* angeführten Salzen können noch zugegen sein: **AgCl**, **AgBr**, **AgJ**, **AgCN**, **$PbSO_4$**, **Silikate**, **(Ferro-, Ferricyanide)**.

Anwesenheit von **Ag** zeigt **Halogene** an. Man reduziert mit Zn und H_2SO_4, filtriert und prüft das Filtrat nach Tabelle XV, auf HCl, HJ, HBr und HCN.

Bei Anwesenheit von **Pb** kocht man mit Na_2CO_3-Lösung, filtriert und prüft das Filtrat, nach dem Ansäuern mit HCl, mittels $BaCl_2$ auf Schwefelsäure.

Tabelle XIII.

Prüfung der Lösung mit Silbernitrat.

Die ursprüngliche neutrale wässerige Lösung, oder die mit Essigsäure oder Salpetersäure neutralisierte Lösung versetzt man mit einem Überschuß von Silbernitratlösung.

Es entsteht keine Fällung.

Es entsteht eine Fällung.

Abwesend: alle Säuren v. Gruppe I, III und IV. Vgl. Seite 237.

Bei konzentrierter Lösung kann die Fällung von Essigsäure, HNO_2 oder H_2SO_4 herrühren. Man behandelt daher mit Wasser und erwärmt:

Der Niederschlag löst sich auf.

Der Niederschlag löst sich nicht auf.

Abwesend: die Säuren v. Gruppe I, III und IV.

Es können die Säuren von I, III und IV vorhanden sein. Man behandelt mit verdünnter Salpetersäure und erwärmt:

Der Niederschlag löst sich auf.

Der Niederschlag löst sich nicht auf.

Anwesend: Säuren von Gruppe III und IV.
Abwesend: Säuren von Gruppe I.

Anwesend: Säuren von Gruppe I.
Man filtriert und überschichtet das Filtrat tropfenweise mit verdünntem Ammoniak.

Es entsteht eine trübe Zone.

Anwesend: Gruppe[1]) III oder IV.
Zone **gelb** AsO_3Ag_3, Ag_3PO_4
" **rot** Ag_2CrO_4
" **braun** AsO_4Ag_3[2])
" **weiß** SO_2, $C_2H_2O_4$. $C_4H_6O_6$, HPO_3, $H_4P_2O_7$.

Es entsteht keine trübe Zone.

Abwesend: Gruppe III und IV.

---

[1]) Borsäure würde, falls man die freie Säure mit Ammoniak neutralisiert, keine Fällung von Silberborat erzeugen. Man muß daher auf Borsäure speziell prüfen.

[2]) Man vergesse nicht, daß NH_3 in Silberlösungen eine bräunliche Fällung von Silberoxyd erzeugt: im Falle also die Zone braun erscheint, schüttelt man leise, wobei die Trübung verschwindet; man fährt mit dem Zusatz des NH_3 fort und wird mit einiger Übung erkennen können, ob die braune Trübung von Silberarseniat oder Silberoxyd herrührt oder nicht.

Tabelle XIV.

Prüfung der Lösung mit Baryumchlorid.

Die ursprüngliche wässerige neutrale Lösung oder die mit Essigsäure neutralisierte Probe versetzt man mit überschüssiger Baryumchloridlösung.

Es entsteht keine Fällung:	Es entsteht eine Fällung:	
Abwesend: Alle Säuren von Gruppe **III, IV** u. **VI.**	Man säuert mit verdünnter HCl an und erwärmt.[1])	
	Der Niederschlag löst sich auf.	**Der Niederschlag löst sich nicht auf.**
	Abwesend: Gruppe **VI** also H_2SO_4 und HF.	**Anwesend:** Gruppe **VI.** Man filtriert und neutralisiert das Filtrat mit reiner verdünnter KOH oder NaOH.
		Es entsteht keine Fällung / **Es entsteht eine Fällung.**
		Abwesend: Säuren von Gruppe **III** und **IV.** / **Anwesend:** Säuren von Gruppe **III** und **IV.**[2])

[1]) Hiebei werden Karbonate, Sulfite und Thiosulfate zerstört; es muß daher besonders auf sie geprüft werden.
[2]) Auf die Borsäure muß speziell geprüft werden.

Bei Anwesenheit von Silikaten muß noch auf H_3PO_4, HF, HBO_2, HCl, H_2SO_4 geprüft werden.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung prüft man auf ihr Verhalten zu **Silbernitrat** und **Baryumchlorid**, um die vorhandenen Gruppen aufzufinden. Vergl. Tabelle XIII und XIV.

Erst nachdem man sich über die Gruppen orientiert hat, führt man die speziellen Reaktionen der einzelnen Glieder derselben aus:

Tabelle XV.

Untersuchung von Gruppe I.

Man prüft zunächst auf HCN, indem man einen kleinen Teil der Lösung auf einem Uhrglas mit einigen Tropfen gelben Schwefelammoniums sorgfältig zur Trockene verdampft, die trockene Masse mit HCl ausäuert und mit einem Tropfen Ferrichlorid versetzt. Eine **blutrote Färbung** zeigt **HCN** an. Hat man **HCN** nachgewiesen, so versetzt man eine größere Probe der neutralen Lösung mit Nickelsulfat[1]) in geringem Überschuß und filtriert:

Niederschlag	Lösung	
$Ni(CN)_2$ Wird vernachläßigt.	Die Lösung, welche nunmehr frei von Blausäure ist, behandelt man mit ein wenig halogenfreier Natronlauge, kocht und filtriert das **$Ni(OH)_2$** ab. Das erhaltene Filtrat wird in zwei Teile geteilt, der eine Teil auf **HBr** und **HJ**, der andere auf **HCl** geprüft.	
	Prüfung auf HJ und HBr	**Prüfung auf HCl**
	Man säuert die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 an, fügt tropfenweise Chlorwasser hinzu und schüttelt mit CS_2 oder Chloroform. Färbt sich der CS_2 **violett**, so ist **HJ** vorhanden. Auf weiteren Zusatz von Chlorwasser wird bei Abwesenheit von HBr der CS_2 völlig entfärbt, bei **Anwesenheit** von **HBr** dagegen **braungelb** gefärbt. Wendet man sehr viel Chlorwasser an, so färbt sich der CS_2 bei Anwesenheit von HBr **weingelb.**	Man säuert die Lösung schwach mit HNO_3 an und fällt **tropfenweise** mit einer verdünnten **$AgNO_3$-Lösung.** **HJ** und **HBr** werden **zuerst (gelb) gefällt.** Man filtriert und versetzt das Filtrat abermals mit einem Tropfen $AgNO_3$; sollte der Niederschlag noch gelb erscheinen, so filtriert man ihn durch ein frisches Filter und fällt wieder etc., bis man entweder eine **rein weiße**[2]) **Fällung** von **AgCl** oder keine Fällung (bei Abwesenheit von **HCl**) erhält.

Gruppe II.

Die Glieder dieser Gruppe werden fast immer in der Vorprüfung nachgewiesen. Für spezielle Reaktionen dieser Säuren vergl. Seite 275.

[1]) Bei Anwesenheit von Ferricyanwasserstoffsäure fügt man nach Zusatz des Nickelsulfates ein wenig Ferrosulfat hinzu und filtriert. Ferrocyanwasserstoffsäure wird durch Nickelsulfat völlig niedergeschlagen.

[2]) Vergl. Seite 260, Fußnote.

Gruppe III.

SO_2, CO_2 $C_2H_2O_4$ werden in der Vorprüfung erkannt. HPO_3, $H_4P_2O_7$, HBO_2 und $C_4H_6O_6$ werden durch spezielle Reaktionen erkannt, vergl. Seite 291.

Gruppe IV.

CrO_3, H_3PO_4, $H_2S_2O_3$ werden in der Vorprüfung und bei der Aufsuchung der Metalle erkannt.

Gruppe V.

$HClO_3$ und HNO_3 werden meist in der Vorprüfung erkannt. Man konstatiere aber stets ihre Anwesenheit nach Seite 332.

Gruppe VI. und VII.

Werden meist in der Vorprüfung erkannt. Man bestätigt durch die unter H_2SO_4, HF und SiO_2 angeführten Reaktionen.

B. Die Substanz ist ein Metall oder eine Metallegierung.

Die Untersuchung einer Metallegierung ist viel einfacher als die eines Salzgemisches, weil auf Säuren nicht geprüft werden muß. Von elektronegativen Elementen kommen meist nur Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel in Betracht.

Da alle Metalle, ausgenommen Gold, Platin, Zinn und Antimon in Salpetersäure löslich sind, so werden die Legierungen fast immer durch Salpetersäure in Lösung gebracht und nur in wenigen Fällen ist die Anwendung von Königswasser erforderlich. Manche siliciumreiche Legierungen (z. B. Siliciumkupfer) sind sogar in Königswasser außerordentlich schwer bis unlöslich und werden am besten durch Schmelzen mit Ätzkali im Silbertiegel aufgeschlossen und die Schmelze nachher mit Salpetersäure behandelt.

Die Anwendung von Salzsäure zur Lösung von Legierungen ist nicht ratsam, weil Phosphide, Karbide, Silicide, Sulfide, Arsenide, die oft in kleinen Mengen darin vorkommen, durch die Säure zersetzt werden, wobei die negativen Elemente als flüchtige Wasserstoffverbindungen entweichen können und sich so dem Nachweis entziehen. Für die Untersuchung der gewöhnlich vorkommenden Metalllegierung verfährt man wie folgt:

1—2 *gr* der Legierung (am besten in Form von Bohrspänen) werden in einer 200 *ccm* fassenden Porzellanschale, unter gut ziehender Kapelle mit ca. 20 *ccm* Salpetersäure vom spez. Gew. 1·25—1·30 (1 Volumen konzentrierte HNO_3 + 1 Volumen H_2O) versetzt und nach der ersten heftigen Einwirkung erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, dann sorgfältig unter beständigem

Umrühren und Vermeidung von Überhitzen [1]) fast zur Trockene verdampft, mit ca. 50 *ccm* Wasser versetzt und erwärmt.

a) Die Masse löst sich vollständig. Die Legierung enthält weder **Zinn** noch **Antimon**; man verfährt nach Tabelle XVI.

b) Die Masse löst sich nicht vollständig: es bleibt ein weißer oder grünlicher Rückstand. Die Legierung enthält **Zinn** oder **Antimon** oder beide; man verfährt nach Tabelle XVII.

C. Die Substanz ist eine Flüssigkeit.

Schon aus Farbe, Geruch und Reaktion auf Lackmuspapier lassen sich wichtige Schlüsse ziehen.

a) Die Lösung reagiert neutral; sie enthält daher weder freie Säuren, noch Basen, ebensowenig saure Salze, oder solche, die durch Hydrolyse saure oder alkalische Reaktion zeigen, ferner keine wasserunlöslichen Salze.

Vor allen Dingen überzeugt man sich, ob überhaupt feste Bestandteile in der Flüssigkeit vorhanden sind, indem man eine kleine Probe davon, bei möglichst niedriger Temperatur, um eventuell anwesende flüchtige Verbindungen nicht zu übersehen, zur Trockene verdampft. Bleibt hiebei ein Rückstand, so wird er nach A, Seite 358, untersucht.

b) Die Lösung reagiert alkalisch. Die alkalische Reaktion kann bedingt sein durch Hydroxyde der Alkalien oder alkalischen Erden, durch Peroxyde, Karbonate, Borate, Cyanide, Silikate, Sulfide (Zinkate, Aluminate, Molybdate, Wolframate) der Alkalien, sowie durch Ammoniak, Hypochlorite u. a. m.

Enthält die Lösung z. B. Hydroxyde oder Karbonate der Alkalien, so kann sie alle diejenigen Körper, die durch diese gefällt werden, nicht enthalten, ausgenommen, wenn sie in Form von komplexen Ionen vorhanden sind (Cyanide, Tartrate etc.).

Man prüfe die Lösung gleich von vornherein auf Peroxyde, Hydroxyde, Karbonate und die übrigen schwachen Säuren.

Auf Peroxyde (H_2O_2) [2]) prüft man, indem man einen Teil der Lösung mit wenigen Tropfen Kobaltnitratlösung erwärmt: eine schwarze Fällung zeigt H_2O_2 an, [3]) oder man versetzt die in der

---

[1]) Weil dadurch leicht im Wasser unlösliche basische Salze entstehen. Sollten sich solche bilden, was man oft an der dunkeln Farbe des Rückstandes erkennen kann, so fügt man etwas konzentrierte Salpetersäure hinzu, erwärmt und behandelt erst dann mit Wasser.

[2]) Siehe Fußnote 1 Seite 396.

[3]) Enthält die alkalische Lösung Hypochlorite oder Sulfide, so würden diese mit Kobaltnitrat ebenfalls eine schwarze Fällung geben; obige Reaktion gilt für H_2O_2 nur bei Abwesenheit von Hypochloriten oder Sulfiden. Sind letztere Körper anwesend, so kann H_2O_2 nicht anwesend sein, weil Hypochlorite zu Chlorid reduziert, Sulfide zu Sulfat oxydiert werden würden.

Die Anwesenheit von Hypochloriten erkennt man meist am Geruch; durch Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure tritt deutlicher Chlorgeruch auf. Sulfide entwickeln beim Ansäuern Schwefelwasserstoff. Hypochlorite und Sulfide können nicht gleichzeitig in der Lösung existieren.

Tabelle XVI.

A. Die mit Salpetersäure behandelte Legierung löst sich in Wasser klar auf. Die Legierung enthält weder Zinn noch Antimon.

Man verdampft die Lösung, nach Zusatz von 2 *ccm* konz. H_2SO_4, bis reichlich schwere weiße Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, läßt erkalten, verdünnt mit ca. 50 *ccm* Wasser und filtriert:

Rückstand. **Lösung.**

Weißes $PbSO_4$. Man wäscht mit Wasser und bestätigt die Anwesenheit des Bleies durch die Kohlensodastäbchenreaktion: ductiles Metallkorn, löslich in HNO_3 zeigt **Pb** an.

Kann enthalten **Bi, Cu, Cd, Fe, Mn, Ni, Co, Zn, Al, P_2O_5.**
Man sättigt mit Schwefelwasserstoff und filtriert:

Niederschlag. **Lösung.**

Bi_2S_3, CdS, CuS.
Man löst in warmer verdünnter HNO_3 und filtriert von ausgeschiedenem S ab, übersättigt mit NH_3 und filtriert:

Niederschlag. **Lösung.**

$Bi(OH)_3$, weiß. Man löst in wenig HCl und versetzt mit einer alkalischen $SnCl_2$-Lösung. Ein **schwarzer Niederschlag** zeigt **Bi** an.

$[Cu(NH_3)_4]\ SO_4$
$[Cd(NH_3)_6]\ SO_4$
Eine blaue Farbe der Lösung zeigt **Cu** an. Man versetzt die Lösung mit KCN bis zur Entfärbung und fügt dann $(NH_4)_2S$ hinzu. Eine gelbe Fällung von CdS zeigt **Cd** an.

$FeSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, H_3PO_4.
Man erhitzt zum Sieden, um den H_2S zu verjagen, oxydiert durch Zusatz von einigen Tropfen konz. HNO_3 fügt 10 *ccm*. NH_4Cl-Lösung hinzu und fällt tropfenweise bei Siedetemperatur mit NH_3, bis der Geruch des letzteren eben bleibend auftritt und filtriert rasch.

Niederschlag. **Lösung.**

$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $(AlFe)PO_4$.
Man löst in wenig HNO_3 und prüft einige Tropfen der Lösung auf **Fe** durch Versetzen mit $K_4[Fe(CN)_6]$. Berlinerblau zeigt **Fe** an. Eine andere Probe der HNO_3-Lösung prüft man mit Ammonmolybdat auf Phosphorsäure. Ein gelber kristallinischer Niederschlag zeigt **P** an. Die Hauptmenge der Lösung fällt man mit KOH im Überschuß und filtriert. Das Filtrat, welches das Al als $Al(OK)_3$ enthält, säuert man mit HCl an und versetzt mit NH_3. Weißer gallertartiger Niederschlag zeigt **Al** an.

$MnCl_2$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ $[Zn(NH_3)_6]Cl_2$
Man leitet H_2S bis zur Sättigung ein und filtriert. Das Filtrat wird vernachlässigt.[1]) Den Niederschlag bestehend aus den **Sulfiden** von **Mn, Co, Ni** und **Zn**, behandelt man mit verdünnter kalter HCl und filtriert:

Rückstand. **Lösung.**

NiS, CoS nach Tab. X A prüfen.

$MnCl_2$, $ZnCl_2$.
Man kocht, um H_2S zu verjagen, fällt mit überschüssigem KOH und filtriert.

Rückstand. **Lösung.**

$Mn(OH)_2$
Man schmilzt eine kleine Probe des Rückstandes mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech. Grüne Schmelze. zeigt **Mn** an.

$Zn(OK)_2$
Man säuert mit Essigsäure an und leitet H_2S ein. Ein weißer Niederschlag zeigt **Zn** an.

---

[1]) War in der Legierung weder Eisen noch Aluminium vorhanden, so prüft man dieses Filtrat auf Phosphorsäure. Zu diesem Zweck verdampft man das Filtrat auf ein kleines Volumen, filtriert, wenn nötig, von ausgeschiedenem Schwefel ab und prüft mit Ammonmolybdat auf Phosphorsäure. Im Falle die Legierung Magnesium enthielt ist es in diesem Filtrat nach Seite 58 § 4 nachzuweisen.

Tabelle XVII.

B. Die mit Salpetersäure behandelte Legierung löst sich nicht klar in Wasser auf. Die Legierung enthält Zinn oder Antimon oder beide.[1])

Man filtriert:

Rückstand.	Lösung.*
SnO_2, Sb_2O_3, Sb_2O_5, P_2O_5, Bi_2O_3 nebst Spuren Cu, Pb, Fe etc. Man wäscht mit H_2O, fügt KOH bis zur alkalischen Reaktion hinzu und hierauf 5 – 10 *ccm* einer farblosen, konz. K_2S-Lösung, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und filtriert:	Diese Lösung wird nach Tabelle XVI, S. 394 weiter untersucht.

Rückstand.	Lösung.	
Bi_2S_3, PbS, CuS etc. Man löst in HNO_3, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und fügt das Filtrat zur Lösung.*	SnS_3K_2, $Sb(SK)_3$, K_3PO_4. Man verdünnt mit Wasser, säuert mit verdünnter HCl schwach an und filtriert:	
	Niederschlag.	Lösung.
	SnS_2, Sb_2S_3 oder Sb_2S_5. Man löst in konz. HCl, kocht, verdünnt mit wenig H_2O, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und prüft das Filtrat nach Tabelle IX, Seite 380 auf Sn und Sb.	KH_2PO_4, KCl. Man verdampft auf ein kleines Volumen, übersättigt mit Ammoniak und versetzt mit Magnesiumsulfat. Eine weiße kristallinische Fällung zeigt H_3PO_4, also P an.[2])

[1]) Bei manchen siliciumhaltigen Legierungen (Eisensorten) scheidet sich, bei der Behandlung mit HNO_3, Kieselsäure aus. Es handelt sich aber in diesen Fällen meist um sehr geringe Mengen, die in größeren Proben der Legierung besonders konstatiert werden, wie unter Kieselsäure angegeben.

[2]) Man kontrolliert stets mittels der Ammonmolybdatreaktion, indem man den Niederschlag abfiltriert, in HNO_3 löst und mit Ammonmolybdat prüft. Eine gelbe kristallinische Fällung zeigt P an.

Kälte stark mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Titansulfid: eine gelbe Färbung zeigt H_2O_2 an.[1])

Noch empfindlicher ist, nach Schöne, B. B. 7. 1695, eine sehr verdünnte Lösung von $FeCl_3 + K_3[Fe(CN)_6]$. Durch die geringste Spur H_2O_2 wird die rote Lösung grün gefärbt und scheidet nach einiger Zeit Berlinerblau aus.

Um bei Gegenwart von H_2O_2, Hydroxyde und Karbonate der Alkalien zu erkennen, erhitzt man eine neue Probe der Lösung längere Zeit in einer Porzellanschale zum Sieden, um das H_2O_2 zu zerstören und versetzt die Lösung mit einem großen Überschuß von Baryumchlorid. Zeigt nun die überstehende Lösung alkalische Reaktion, so sind Hydroxyde[2]) vorhanden. Löst sich der durch Baryumchlorid erzeugte Niederschlag in Säuren unter Aufbrausen und trübt das entwickelte Gas Barytwasser, so sind Karbonate vorhanden. Riecht die Lösung nach Ammoniak, so verdampft man eine kleine Probe zur Trockene, um zu sehen, ob noch andere Verbindungen zugegen sind und untersucht den Rückstand nach A, Seite 358.

c) Die Lösung reagiert sauer; sie kann sämtliche wasser- und säurelöslichen Substanzen enthalten, ebenso freie Säuren. Man verdampft eine kleine Probe zur Trockene, um zu erkennen, ob überhaupt nichtflüchtige Verbindungen vorhanden sind. Erhält man keinen Rückstand, so neutralisiert man die Lösung mit Soda und prüft auf Säuren. Erhält man einen Rückstand, so wird dieser nach A, Seite 358, untersucht.

D. Die zu untersuchende Substanz ist ein Gas.

Diesen Fall werden wir in Band II bei der Gasanalyse besprechen.

---

[1]) Auch mit Hilfe der Chromsäure läßt sich das H_2O_2 leicht, aber weniger sicher als mit Titansulfat nachweisen. Man verfährt wie folgt: Zunächst säuert man die Lösung in der Kälte sorgfältig mit verdünnter H_2SO_4 an, fügt dann alkoholfreien Äther hinzu, schüttelt und setzt erst dann einige Tropfen Kaliumdichromatlösung hinzu und schüttelt sofort wieder. Eine Blaufärbung der ätherischen Schicht zeigt H_2O_2 an.

[2]) Entweder als solche in der ursprünglichen Lösung enthalten, oder durch Hydrolyse der Peroxyde entstanden.

Diese Methode zur Nachweisung von OH-Ionen neben Karbonaten habe ich seit vielen Jahren mit dem besten Erfolg angewendet (vergl. Bd. I, 1. Aufl., S. 368); sie ist die sicherste Methode, die ich kenne. Man muß nur für einen großen Überschuß von $BaCl_3$ sorgen, weil sonst alkalische Reaktion (Rotfärbung auf Zusatz von Phenolphtalein) durch das $BaCO_3$, das ja etwas in Wasser, nicht aber in $BaCl_2$-Lösung löslich ist, hervorgerufen wird.

Anhang.

Reaktionen einiger seltener Metalle.

Reaktionen einiger seltener Metalle.

Bei der Behandlung der seltenen Metalle werden wir denselben Gang wie bisher beibehalten.

Gruppe der Alkalien.

Cäsium, Rubidium, Lithium.

Cäsium = Cs. At.-Gew. = 132,9.

Vorkommen: Cäsium und Rubidium sind eigentlich keine seltenen Metalle, weil wir sie überall antreffen, aber stets nur in sehr geringer Menge. So tritt Cäsium für das Kalium in vielen Feldspaten und Glimmern stellvertretend auf und findet sich daher in sehr vielen Gesteinen, die diese Mineralien führen, und ebenso in den Mineralquellen, dessen Wässer durch solche Gesteine sickern. Cäsium und Rubidium wurden in der Mutterlauge der Dürkheimer Soole im Jahre 1860 von Bunsen und Kirchhoff auf spektralanalytischem Wege entdeckt.

Ein auf Elba vorkommendes, dem Leucit nahe verwandtes, regulär kristallisierendes Mineral, Pollucit (Pollux) ist ein typisches Cäsiummineral von der Zusammensetzung $[SiO_3]_9Al_4Cs_4H_2$.

Cäsium und Rubidium verhalten sich in allen ihren Reaktionen fast genau wie das Kalium. Der Hauptunterschied liegt in der verschiedenen Löslichkeit der entsprechenden Salze, wie aus der bei Lithium angeführten Tabelle ersichtlich ist.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Cäsiumchlorid.

1. **$H_2[PtCl_6]$** erzeugt eine gelbe kristallinische Fällung ($Cs_2[PtCl_6]$), heller in der Farbe als die entsprechende Kaliumverbindung und viel schwerer löslich in Wasser. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 0·024, bei 100° 0·377 Teile Salz.

2. **Weinsäure** erzeugt wie bei Kalium und Rubidium weißes kristallinisches Salz: $CsHC_4H_4O_6$. 100 Teile H_2O lösen bei 25° C 9·7 Teile Salz, bei 100° 97·1 Teile.

3. **$H_2[SnCl_6]$** (eine Auflösung von $SnCl_4$ in konzentrierter HCl) erzeugt in konzentrierten Lösungen eine weiße Fällung von $Cs_2[SnCl_6]$ (reguläre Oktaëder). Ammonsalze geben dieselbe Reaktion, Kalium und Rubidium nicht.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Flammenfärbung violett-rosa, fast wie bei Kalium.

Spektrum: Eine Reihe Linien im Orange, Gelb, Grün und zwei besonders helle Linien im Blau, wovon die eine fast mit der blauen Strontiumlinie zusammenfällt. Siehe Spektraltafel.

Rubidium = Rb. At.-Gew. = 85·5.

Vorkommen: Rubidium ist ein fast steter Begleiter des Cäsiums und findet sich daher in vielen Mineralquellen; ferner im Karnallit von Staßfurt, im Triphyllin $[PO_4(FeMn)(LiCsRb)]$, im Lepidolith $[Si_3O_9Al_2\ (Li, K, Na)_2\ (F, OH)_2]$.[1]) Ebenso findet sich das Rubidium im Triphan (Spodumen) $(SiO_3)_2Al(Li, Na)$, einem Mineral der Pyroxengruppe. Ein typisches Rubidiummineral ist meines Wissens nicht bekannt.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. $[H_2PtCl_6]$ erzeugt wie in Cäsium- und Kaliumsalzlösungen gelbes kristallinisches $Rb_2[PtCl_6]$, das schwerer löslich ist als das Kalium- und leichter als das Cäsiumsalz. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 0·134 Teile, bei 100° 0·634 Teile Salz.

2. $H_2[SnCl_6]$ erzeugt nur in sehr konzentrierter Lösung eine weiße Fällung. Das Salz ist leichter löslich als das entsprechende Cäsiumsalz, doch eignet sich die Reaktion nicht, um die zwei Metalle zu trennen.

3. **Weinsäure** erzeugt nur in ganz konzentrierten Lösungen eine Fällung von $RbHC_4H_4O_6$. 100 Teile Wasser lösen bei 25° C 1·18 Teile, bei 100° 94·1 Teile Salz. Das entsprechende Cäsiumsalz ist am leichtesten, das Kaliumsalz am schwersten löslich.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Flammenfärbung: Wie Cäsium.

Spektrum. Außer mehreren Linien im roten Teil des Spektrums zeichnen sich besonders zwei Linien im Ultraviolett durch ihre Helligkeit aus.

Lithium = Li. At.-Gew. = 7·03.

Vorkommen: Lithium findet sich weit häufiger in der Natur als Cäsium und Rubidium: im Triphyllin $(PO_4(FeMn)(LiCsRb))$, im Petalit, $(Si_4O_{10}Al\ (Li, Na, H))$ einem auf Elba vorkommenden Mineral der Feldspatgruppe auch Castor genannt, dann im Triphan (Spodumen) $((SiO_3)_2Al(LiNa))$, Amblygonit $(Li(AlF)PO_4)$, asymmetrisch, ferner im Lepidolith, in vielen Turmalinen, Mus-

[1]) Der Lepidolith von Rozena ist besonders reich an Rubidium; es finden sich darin ca. 0·54% Rb und 0·0014% Cs.

koviten, auch in Epidot und Orthoklas und daher auch in vielen Mineralquellen, wovon einige der bekanntesten angeführt sein mögen:

1000 *gr* Wasser enthalten Milligramm Li		
Karlsbader Sprudel	=	2·34
Kissingen, Rakoczy	=	3·31
Marienbad, Ferdinand	=	3·61
Bilin	=	3·72
Baden bei Zürich	=	4·30
Assmannshausen	=	7·07
Tarasp, Lucius	=	9·14
Baden-Baden	=	9·60
Kreuznach, Elisabeth	=	10·84
Salzschlirf, Bonifazius	=	36·01

Das Lithium ist das leichteste Metall; es schwimmt auf Petroleum. An der Luft oxydiert es sich rasch und zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von LiOH, welches sich langsam in Wasser löst; die Lösung reagiert stark alkalisch und zieht mit Begierde Kohlendioxyd aus der Luft an unter Bildung des in Wasser sehr schwer löslichen Karbonates Li_2CO_3.

Lithiumchlorid ist im wasserfreien Zustande in Ätheralkohol und auch in Amylalkohol löslich (Unterschied von den übrigen Metallen dieser Gruppe).

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Lithiumchlorid.

1. $H_2[PtCl_6]$ erzeugt keine Fällung.
2. **Weinsäure** erzeugt keine Fällung.
3. Na_2HPO_4 erzeugt aus mäßig konzentrierten Lösungen beim Kochen eine weiße Fällung von Trilithiumphosphat. Die Fällung ist nur dann quantitativ, wenn man die Lösung mit Ätznatron alkalisch macht, zur Trockene verdampft und dann mit ammoniakhaltigem Wasser aufnimmt.

$$Na_2HPO_4 + 3\,LiCl + NaOH = 3\,NaCl + Li_3PO_4 + H_2O.$$

Das Li_3PO_4 ist schmelzbar. (Unterschied von Magnesium und den alkalischen Erden.)

4. $(NH_4)_2CO_3$. Versetzt man eine konzentrierte Lithiumlösung mit Ammonkarbonat und Ammoniak und erhitzt, so fällt Lithiumkarbonat (Li_2CO_3) als weißes Pulver aus. Das Salz ist in Wasser, entgegen dem Verhalten der übrigen Alkalikarbonate, sehr schwer löslich: 100 Teile Wasser lösen bei 15° C 1·31 Teile Li_2CO_3.[1]) Bei Anwesenheit von viel Alkalichlorid oder Ammonchlorid findet keine Fällung statt.

[1]) Bestimmt von W. Peter im hiesigen Laboratorium.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Flammenfärbung: Reine Lithumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme prächtig karminrot. Bei Anwesenheit von Natriumsalzen wird die Lithiumfärbung vollständig verdeckt. Betrachtet man sie aber durch Kobaltglas, so wird die rote Farbe deutlich sichtbar.

Spektrum: eine intensiv rote Linie, welche näher an der Natriumlinie liegt als die rote Kaliumlinie. Vergleiche Spektraltafel.

Übersicht der Alkalimetalle.

	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Cäsium
At.-Gew.	7·03	23·05	39·15	85·5	132·9
Schmelzpunkt	180° C	95·6° C	62·5° C	38·5° C	26·5° C.
Löslichkeit der $X_2[PtCl_6]$ in Alkohol	leicht lösl. in Alkohol.	leicht lösl. in Alkohol.	unlösl.	unlösl.	unlösl.
Löslichkeit der $X_2[PtCl_6]$ in Wasser: 100 Tl. H_2O v. 20° C lösen	sehr viel	sehr viel	1·12	0·141	0·079
100 Tl. H_2O v. 100° C lösen	„	„	5·13	0·634	0·377
Löslichkeit der Bitartrate: 100 Tl. H_2O lösen bei 10° C	sehr viel	sehr viel	0·425	—	—
bei 25° C	—	—	—	1·18	9·7
Löslichkeit der Alaune: 100 Tl. H_2O lösen bei 17° C	—	—	13·5	2·27	0·619
Löslichkeit der Chloride in Ätheralkohol	leicht lösl.	unlösl.	unlösl.	unlösl.	unlösl.
Löslichkeit der Karbonate in abs. Alkohol	unlösl.	unlösl.	unlösl.	unlösl.	löslich.

Nachweis von Lithium, Rubidium und Cäsium

bei Gegenwart von viel Natrium und Kalium.

Man verdampft die Lösung, welche die Metalle als Chloride enthält, fast zur Trockene, verreibt mit 90%igem Alkohol und filtriert. Die alkoholische Lösung, welche alles Li, Rb und Cs, aber auch immer noch viel Na und K enthält, wird wiederum fast zur

Trockene verdampft und abermals mit Alkohol extrahiert.[1]) Diese alkoholische Lösung wird nun zur Trockene verdampft, der Rückstand mit konzentrierter HCl behandelt[2]) und wiederum verdampft, über freier Flamme schwach geglüht und nach dem Erkalten mit etwas Ätheralkohol versetzt, rasch mit einem Glasstab verrieben und durch ein mit Ätheralkohol benetztes Filter filtriert. Die ätheralkoholische Lösung, welche das Lithiumchlorid enthält, verdampft man zur Trockene und prüft den Rückstand durch Flammenreaktion auf Lithium. Eine karminrote Flamme zeigt Li an. Man prüft ferner spektroskopisch (siehe Spektraltafel).

Den in Ätheralkohol unlöslichen Rückstand löst man in wenig Wasser und fällt mit $H_2[PtCl_6]$, filtriert, behandelt den Niederschlag wiederholt mit kleinen Portionen siedenden Wassers in einer Porzellanschale und dekantiert jedesmal.

Das Kaliumsalz, von goldgelber Farbe, löst sich zuerst. Man setzt diese Behandlung so lange fort, bis der Rückstand eine hellgelbe Farbe annimmt. Hierauf trocknet man den Rückstand, bringt ihn in ein Porzellanschiffchen und erhitzt in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glas in einem trockenen Wasserstoffstrom, wobei die Alkalichloroplatinate zu Chlorid und Platin reduziert werden:

$$X_2[PtCl_6] + 4\,H = 2\,XCl + Pt + 4\,HCl$$

Nach dem Erkalten behandelt man den Rückstand mit wenig Wasser, filtriert vom Platin ab, verdampft zur Trockene und prüft den nun erhaltenen Rückstand spektroskopisch auf Cs und Rb (siehe Spektraltafel).

Handelt es sich um den Nachweis von Lithium, Cäsium und Rubidium in einem durch Säuren nicht zersetzbaren Silikat, z. B. im Lepidolith, so schließt man das feingepulverte Silikat nach Seite 352, 3 mit Flußsäure und Schwefelsäure auf, verwandelt hierauf die Sulfate, durch Fällen mit Bariumchlorid, in Chloride, entfernt dann Aluminium, Eisen, Calcium, Barium und Magnesium durch Fällen mit Ammonkarbonat und Ammoniak etc. nach Seite 59 und prüft, den schließlich erhaltenen Rückstand nach Entfernung der Ammonsalze wie oben angegeben auf Lithium, Cäsium und Rubidium.

Metalle der $(NH_4)_2S$-Gruppe.

Beryllium, Zirkon, Thorium, Yttrium, Erbium, Cerium, Lanthan, Didym, Tantal, Niob.

---

[1]) Bei Anwesenheit von nur Spuren der seltenen Alkalien muß die Extraktion mit Alkohol mehrmals wiederholt werden, bis eine kleine Probe des durch Verdampfen der alkoholischen Lösung erhaltenen Rückstandes die Lithiumlinie im Spektroskop zeigt.

[2]) Man behandelt mit konzentrierter HCl um LiOH, das immer beim Verdampfen der wässerigen LiCl-Lösung entsteht und in Ätheralkohol unlöslich ist, in Chlorid zu verwandeln.

Beryllium = Be. At.-Gew. = 9·1.

Vorkommen: Chrysoberyll ($(AlO_2)_2Be$), Phenakit (SiO_4Be_2), Beryll ($Si_6O_{18}Al_2Be_3$) (Smaragd), Euklas (SiO_5AlBeH), Melinophan ($Si_3O_{10}FBe_2Ca_2Na$), Leukophan ($Si_2O_6FBeCaNa$).

Das zweiwertige Beryllium bildet ein weißes Oxyd BeO, das in Säuren löslich ist. Die Beryllsalze reagieren in wässeriger Lösung sauer und besitzen einen süßlich adstringierenden Geschmack.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von $BeSO_4 + 4\,H_2O$.

1. **Ammoniak** und **Schwefelammonium** erzeugen eine weiße Fällung von $Be(OH)_2$, die wie $Al(OH)_3$ aussieht, unlöslich ist im Überschuß der Fällungsmittel und leicht löslich in HCl zu einer farblosen Flüssigkeit. Die oft beobachtete gelbe Farbe beim Lösen von Berylliumhydroxyd in Salzsäure rührt von Spuren von Eisenchlorid her. [1])

2. **KOH** fällt weißes, gallertartiges Berylliumhydroxyd, leicht löslich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Berylliaten:

$$Be(OH)_2 + 2\,KOH \rightleftarrows Be(OK)_2\,^{2)} + 2\,H_2O$$

Die Alkaliberylliate werden leicht durch Wasser in der Hitze hydrolytisch gespalten, daher scheidet eine verdünnte Lösung von Alkaliberylliat beim Kochen alles Beryll als Berylliumhydroxyd ab.

Das durch Kochen der Alkaliberylliatlösung abgeschiene Berylliumhydroxyd ist nach Haber und v. Ordt[3]) viel dichter, als das durch Ammoniak frischgefällte Hydrat und unterscheidet sich von diesem durch seine Unlöslichkeit in Kaliumkarbonat, seine Schwerlöslichkeit in Ammonkarbonat; auch in verdünnten Säuren ist es viel schwerer löslich. Die mit viel Alkalihydroxyd versetzte Lösung scheidet beim Kochen kein Berylliumhydroxyd ab.

3. **Ammonkarbonat** erzeugt eine weiße Fällung von Berylliumkarbonat, leicht löslich im Überschuß (Unterschied von Tonerde), durch Kochen der Lösung wird das Beryllium als weißes, basisches Karbonat abgeschieden. Man benützt das Verhalten des $(NH_4)_2CO_3$ zu Beryllsalzen, um letztere von Aluminium- und Eisensalzen zu trennen. Die Trennung ist aber nicht scharf, ebensowenig wie die durch KOH bewerkstelligte. [4])

---

[1]) F. Haber u. G. v. Ordt, Z. f. anorgan. Ch. 38 (1904), S. 382.

[2]) Nach Hantzsch ist das Berylliumhydroxyd in der Lösung, wie das Zink, in kolloidaler Form vorhanden. Z. f. anorg. Ch. XXX (1902) S. 319.

[3]) Loc. cit.

[4]) Um eine vollständige Trennung zu erzielen, muß das auf die eine oder andere Weise gewonnene Berylliumhydroxyd, resp. Karbonat, wieder gelöst und die Trennung mehrmals wiederholt werden.

4. **$BaCO_3$** fällt in der Kälte Berylliumhydroxyd vollständig.

5. **Oxalsäure** und ebenso **Ammonoxalat** erzeugen keine Fällung (Unterschied von Thorium, Zirkonium, Erbium, Yttrium, Cerium, Lanthanium, Didymium).

6. **K_2SO_4** erzeugt mit Beryllsulfat eine schön kristallisierende Doppelverbindung $\begin{matrix} SO_4—K \\ SO_4—K \end{matrix} > Be + 2\,H_2O$, löslich in einer konzentrierten Lösung von K_2SO_4 (Unterschied von Ce, La, Di).

7. **$BeCl_2$** ist leicht löslich in einer Mischung gleicher Volumina gesättigter, wässeriger und ätherischer Chlorwasserstoffsäure, während das wasserhaltige Aluminiumchlorid darin unlöslich ist. (Gute Trennungsmethode für Baryllium und Aluminium.)[1])

Charakteristische Reaktionen auf trockenem Wege gibt das Beryllium nicht.

Zirkonium = Zr. At.-Gew. = 90·6.

Vorkommen: **Zirkon** (**ZrO_2**, **SiO_2**) tetragonal, isomorph dem Rutil (Ti_2O_4), Thorit (Orangit) (ThO_2, SiO_2), Kassiterit (Sn_2O_4), Polianit (Mn_2O_4) und Plattnerit (Pb_2O_4). Baddeleyit (ZrO_2), monosymmetrisch.

Das Zirkon bildet zwei Oxyde: das Zirkondioxyd ZrO_2 und das Zirkonpentoxyd Zr_2O_5. Das wichtigere ist das Zirkondioxyd. Dieses kann nur durch längeres Erhitzen mittels einer Mischung von zwei Teilen konzentrierter H_2SO_4 und einem Teil Wasser und nachherigem Zusatz von Wasser in Lösung gebracht werden. Das in der Natur vorkommende Mineral Zirkon ($ZrSiO_4$) läßt sich aber nicht auf diese Weise zersetzen. Dasselbe wird in feinst geschlämmtem Zustande mit der vierfachen Menge Na_2CO_3 bei sehr hoher Temperatur im Platintiegel geschmolzen. Es bildet sich hiebei Natriumsilikat Na_4SiO_4 und Natriumzirkoniat Na_4ZrO_4. Behandelt man die Schmelze mit Wasser, so löst sich das Na_4SiO_4, während das Natriumzirkoniat hydrolytisch gespalten wird, unter Bildung von NaOH und Abscheidung von sandigem, in Wasser unlöslichem Zirkonhydrat, das hartnäckig NaOH zurückhält. Nach dem Auswaschen raucht man den noch feuchten Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure bei einer den Siedepunkt der Schwefelsäure wenig übersteigenden Temperatur ab, so erhält man das wasserfreie Sulfat $Zr(SO_4)_2$. Übergießt man dieses Salz mit Wasser, so entsteht unter starker Erwärmung, das wasserhaltige Salz $Zr(SO_4)_2 + 4\,H_2O$, welches sich in mehr Wasser, in der Kälte langsam, in der Wärme leicht zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit löst.

[1]) F. S. Havens, Zeitschr. f. anorg. Ch. XVIII (1898) S. 147.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Zirkonnitrat, oder eine frisch bereitete Lösung von Zirkonoxychlorid.

1. **NH_4OH** und **$(NH_4)_2S$** erzeugen eine weiße, gallertartige Fällung von $Zr(OH)_4$, unlöslich im Überschuß der genannten Fällungsmittel.

2. **KOH** und **NaOH** erzeugen ebenfalls eine im Überschuß der Fällungsmittel unlösliche Fällung (Unterschied von Al und Be). Das Zirkonhydroxyd ist, wenn in der Kälte erzeugt, leicht in verdünnten Säuren löslich. Geschah aber die Fällung in der Hitze, so ist der Niederschlag in verdünnten Säuren sehr schwer löslich, leichter in konzentrierten.[1])

3. **$(NH_4)_2CO_3$** erzeugt eine weiße, flockige Fällung von basischem Karbonat, leicht löslich im Überschuß und durch Kochen der Lösung wieder fällbar.

4. **K_2CO_3** und **Na_2CO_3** erzeugen weiße Fällungen, die von ganz konzentrierten Alkalikarbonatlösungen gelöst, von doppeltnormalen Lösungen nur wenig gelöst werden. Aus diesen Lösungen fällt das Zirkon nach dem Verdünnen mit heißem Wasser und Übersättigen mit Ammoniak.

5. **$BaCO_3$** fällt nicht vollständig, auch nicht beim Sieden.

6. **Oxalsäure.** Versetzt man eine wässerige Lösung von Zirkonitrat oder Zirkonoxychlorid tropfenweise mit Oxalsäure, so entsteht an der Einfallsstelle eine Fällung, die beim Umrühren der Flüssigkeit sofort verschwindet. Nach weiterem Zusatz von Oxalsäure entsteht eine weiße, voluminöse Fällung von Zirkonoxalat, das leicht durch noch mehr Oxalsäure klar gelöst wird, ebenso durch verdünnte Mineralsäuren.

7. **Ammonoxalat** verhält sich genau wie die Oxalsäure.

Aus der Lösung in Ammonoxalat wird das Zirkon auf Zusatz von Salzsäure nicht gefällt. (Unterschied von Thorium.)

Bemerkung. Ganz verschieden vom Nitrat und vom Oxychlorid verhält sich das Zirkonsulfat Oxalsäure und Ammonoxalat gegenüber, was aber, obschon Berzelius[2]) und Pfaff[3]) darauf aufmerksam machten, von fast allen Chemikern übersehen wurde, bis R. Ruer[4]) neuerdings diese Tatsache in Erinnerung brachte.

Versetzt man nämlich eine wässerige Lösung von Zirkonsulfat mit Oxalsäure oder Ammonoxalat, so bleibt jede Fällung aus; sie

---

[1]) Die so erhaltene Zirkonsäure geht beim Erhitzen unter Glüherscheinung in ZrO_2 über; die Metazirkonsäure zeigt diese Erscheinung nicht (Ruer).

[2]) Schweigg. Journ. **21**, S. 40.

[3]) Schweigg. Journ. **28**, S. 101.

[4]) Zeitschr. f. anorgan. Ch. **42** (1904), S. 85.

bleibt sogar, wie Ruer[1]) gezeigt hat, aus in Lösungen des Nitrats oder des Oxychlorides, wenn diese Schwefelsäure, Natrium- oder Ammonsulfat in genügender Menge enthalten.

Die Ursache dieses abnormen Verhaltens liegt darin, daß das Zirkon mit der Schwefelsäure und den Alkalisulfaten komplexe Verbindungen eingeht. So enthält die Lösung des Zirkonsulfates die Säure $[ZrO(SO_4)_2]H_2$ und beim Versetzen der Lösung des Zirkonoxychlorides (oder Nitrates) mit Natrium- oder Ammoniumsulfat (nicht Kaliumsulfat, vergl. sub. 9), bildet sich das Natrium- oder Ammoniumsalz der Zirkonschwefelsäure:

$$ZrOCl_2 + 2\,Na_2SO_4 = 2\,NaCl + [ZrO(SO_4)_2]Na_2$$

Diese Verbindungen werden aber in wässeriger Lösung elektrolytisch dissoziiert nach dem Schema:

$$[ZrO(SO_4)_2]\,H_2 \rightleftarrows [\overset{-}{Z}rO(\overset{-}{SO_4})_2] + \overset{+}{H} + \overset{+}{H}$$

Da das Zirkon im Anion enthalten ist, so muß die Oxalsäurereaktion ausbleiben.

8. **HF** erzeugt keine Fällung (Unterschied von Th und Y).

9. K_2SO_4. Eine konzentrierte Lösung von K_2SO_4 fällt in der Kälte nach und nach alles Zirkon als Kaliumzirkonsulfat, unlöslich in K_2SO_4-Lösung (Unterschied von **Al** und **Be**). Zirkonkaliumsulfat, wenn in der Kälte erzeugt, löst sich leicht in viel verdünnter HCl. Geschah aber die Fällung in der Hitze, so entstehen durch Hydrolyse basische Zirkonsulfate, die sich in HCl kaum lösen (Unterschied von Th und Ce).

10. Na_2SO_4 erzeugt keine Fällung, auch nicht beim Kochen der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung (Unterschied von Ti).

11. **Wasserstoffperoxyd** fällt aus schwach saurer Lösung, weißes, voluminöses Zirkonperoxyd Zr_2O_5, das beim Erhitzen mit konzentrierter HCl Chlor entwickelt.

12. $Na_2S_2O_3$ fällt in der Hitze alles Zirkon als Hydrat, dem stets S beigemengt ist.

13. **Kurkumapapier** mit der salzsauren Lösung eines Zirkonsalzes befeuchtet und im Wasserbade getrocknet, färbt sich rotbraun (Unterschied von **Th**).

14. **HCl.** Zur Identifizierung des Zirkons empfiehlt Rudolf Ruer[2]) wie folgt zu verfahren: Man fällt das Zirkon in der Kälte mit Ammoniak, filtriert, wäscht und trennt den Niederschlag möglichst vom Filter und löst ihn in Salzsäure, oder wenn eine Entfernung vom Filter wegen zu geringer Menge nicht möglich ist,

[1]) Loc. cit.
[2]) Z. f. anorgan, Ch. 46 (1905), S. 456.

erwärmt man den Niederschlag samt Filter mit nicht zu starker Salzsäure und filtriert. Die salzsaure Lösung wird im Wasserbad fast zur Trockene verdampft und der Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgenommen. Zu der kalten, gesättigten Lösung fügt man tropfenweise konzentrierte Salzsäure, wodurch, bei Anwesenheit von Zirkon ein reichlicher Niederschlag von Zirkonoxychlorid entsteht. Man löst den erhaltenen Niederschlag durch Erwärmen wieder auf und läßt erkalten. Nach einiger Zeit kristallisieren die feinen, seidenglänzenden Nadeln des Oxychlorids aus ($ZrOCl_2 + 8\,H_2O$), die unter dem Mikroskop betrachtet charakteristische dünne Nadeln darstellen.

Für den selten vorkommenden Fall, daß das Zirkon als unlösliche Metazirkonsäure vorliegt, so führt man diese durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure (2 : 1) in Zirkonschwefelsäure über, löst diese in Wasser, fällt das Zirkon mit Ammoniak als Hydrat und verfährt mit diesem wie oben angegeben.

Reaktionen auf trockenem Wege.

ZrO_2 ist unschmelzbar in der Knallgasflamme (Unterschied von den übrigen Erden) und leuchtet daher sehr stark.

Thorium = Th. At.-Gew. = 232·5.

Vorkommen: Thorit (Orangit) ($ThSiO_4$) mit 50—58% ThO_2, Thorianit, ein neuerdings auf Ceylon entdecktes Mineral mit 72—76% ThO_2 und 11—12% UO_2,[1]) ferner Gadolinit (SiO_4Be (Y, Ce, La, Di, Th, O)$_2$) Fe, Monazit (PO_4 (Ce, La, Di, Th)) mit 2—8% ThO_2; dann in den seltenen Niobaten: Samarskit, Pyrochlor, Euxenit etc. Thorit, Monazit und Gadolinit sind durch Säuren, am besten durch Schwefelsäure, zersetzbar.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von $Th(SO_4)_2$.

1. $(NH_4)OH$, $(NH_4)_2S$, KOH erzeugen eine weiße Fällung von $Th(OH)_4$, unlöslich im Überschuß, leicht löslich in verdünnten Säuren. Durch Glühen des Hydrates erhält man ThO_2, das nur nach langer Digestion in konzentrierter H_2SO_4 löslich ist.

2. K_2CO_3 oder Na_2CO_3 fällt weißes Karbonat, löslich im Überschuß und daraus in der Kälte durch NH_3 nicht fällbar. Beim Kochen trübt sich die Lösung, klärt sich aber beim Erkalten.

3. $(NH_4)_2CO_3$ fällt weißes Karbonat, leicht löslich im Überschuß; beim Erwärmen auf 50° fällt basisches Karbonat, das sich beim Erkalten der Lösung wieder löst. NH_3 erzeugt in dieser Lösung keine Fällung.

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1905, S. 91.

4. **$BaCO_3$** fällt Thoriumsalze vollständig in der Kälte.

5. **K_2SO_4** fällt $Th(SO_4)K_3 + 2\,H_2O$, schwer löslich in Wasser, unlöslich in konzentrierter K_2SO_4-Lösung (Unterschied von Y). Die entsprechende Natriumverbindung ist leicht löslich.

6. **Oxalsäure** fällt aus nicht zu sauren Lösungen alles Thor als weißes, kristallinisches Oxalat, so gut wie unlöslich in Oxalsäure und verdünnten Mineralsäuren.

7. **Ammonoxalat** fällt ebenfalls Thoroxalat, das sich bei Siedehitze in einem großen Überschuß von Ammonoxalat leicht löst. Die Lösung bleibt nach dem Erkalten klar, vorausgesetzt, daß die ursprüngliche Thorlösung nicht gar zu viel freie Schwefelsäure enthielt und daß genügend Ammonoxalat verwendet wurde. Aus der siedenden Lösung des Ammondoppeloxalates scheidet HCl so gut wie alles Thor als Oxalat aus (Unterschied von **Zr**).

Bei Gegenwart von Ammonacetat erzeugt Ammonoxalat keine Fällung; durch HCl wird aus dieser Lösung fast alles Thor als Oxalat gefällt.

8. **HF** erzeugt eine weise, gelatinöse Fällung, die sich bald in ein schweres Pulver verwandelt. Wie HF verhält sich auch KF etc. (Unterschied von **Al, Be, Zr** und **Ti**).

9. **$Na_2S_2O_3$** fällt in der Siedehitze alles Th.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Keine.

Die Gadolinitmetalle.

Yttrium = Y, At.-Gew. = 89 und Erbium [1]) = Er. At.-Gew. = 166.

Vorkommen: Das Yttrium bildet einen wesentlichen Bestandteil des Gadolinites ($SiO_4Be(F, Ce, La, Di, Th, Er, O)_2\,Fe$) und des Yttrotantalites ($(Nb, Ta)O_4Y$), einer isomorphen Mischung von Yttriumtantalat und Yttriumniobat. Auch in Cerit, Thorit und Monazit kommen diese beiden Elemente vor.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung der Nitrate $Y(NO_3)_3$ und $Er(NO_3)_3$.

---

[1]) Das Erbium ist kein einfacher Körper, es besteht aus mindestens drei Elementen, dem Holium, Thulium und Dysprosium; die Trennung derselben ist jedoch außerordentlich schwierig und wir werden nur die Reaktionen des Gemisches anführen.

Yttrium = Y. At.-Gew. = 89·0.	Erbium = Er. At.-Gew. = 166.
1. NH_4OH, $(NH_4)_2S$ fällt weißes Hydrat, unlöslich im Überschuß.	Verhält sich wie Yttrium.
2. **KOH** und **NaOH** fällen weißes Hydrat, unlöslich im Überschuß; Anwesenheit von Weinsäure verhindert die Fällung nicht; es fällt Yttriumtartrat (Unterschied von Al, Be, Th und Zr). Durch Glühen erhält man das Oxyd, das in Säuren leicht löslich ist.	Verhält sich wie Yttrium.
3. $(NH_4)_2CO_3$ erzeugt eine weiße Fällung von Karbonat, leicht löslich im Überschuß; nach längerem Stehen trübt sich die Lösung unter Abscheidung von Doppelsalzen: $Y_2(CO_3)_3$, $2\,(NH_4)_2CO_3 + 2\,H_2O$.	Verhält sich wie Yttrium, nur trübt sich die Lösung beim Stehen nicht.
4. K_2CO_3, Na_3CO_3, erzeugen weißes Karbonat, leicht löslich im Überschuß; nach einigen Stunden scheidet sich unlösliches Doppelsalz ab.	Verhält sich wie Yttrium, nur trübt sich die Lösung beim Stehen nicht.
5. $BaCO_3$ fällt Yttrium in der Kälte nicht und nur sehr unvollständig in der Hitze.	Erbium wird weder in der Hitze, noch in der Kälte gefällt.
6. **Oxalsäure** fällt weißes Yttriumoxalat, unlöslich im Überschuß, schwer löslich in verdünnter HCl, in Ammonoxalat merklich löslich.	In Erbiumlösungen erzeugt Oxalsäure eine hellrote, sandige Fällung; sonst wie Yttrium.
7. K_2SO_4 bildet in K_2SO_4-Lösung lösliche Doppelsalze (Unterschied von Zr, Th, Ce, La, Di).	Bildet ein in K_2SO_4-Lösung lösliches Doppelsalz.
8. **HF** erzeugt weißes, amorphes YF_3, beim Erwärmen pulverig werdend, in H_2O und HF unlöslich (Unterschied von Al, Be, U und Ti).	
Yttriumlösungen geben kein Absorptionsspektrum.	Erbiumlösungen geben ein charakteristisches Absorptionsspektrum.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Yttriumoxyd leuchtet stark beim Glühen; sonst keine Reaktion.

Erbiumoxyd am Platindraht erhitzt, leuchtet stark grünlich. Betrachtet man das Licht im Spektroskop, so beobachtet man auf hellem Hintergrunde eine Reihe heller Linien, welche mit den dunklen Bändern des Absorptionsspektrums zusammenfallen.

Die Ceritmetalle.

Cerium = Ce., At.-Gew. 140·25[1]**;**[1]) **Lanthan = La. At.-Gew. = 138·9;**

Didym = { Praseodym = Pr. At.-Gew. = 140,5.
Neodym = Nd. At.-Gew. = 143,6.

Vorkommen: Diese drei Metalle sind wesentliche Bestandteile des Cerites $[(SiO_3)_6(CeAl)_6Ca_2(OH)_6]$ und des Orthits (Allanit) $[SiO_4)_6Ce_6Ca_4(OH)_2]$, außerdem kommen sie fast immer mit den Gadoliniterden in Gadolinit etc. vor.

Cerium.

Das Cer bildet zwei Oxyde: Ce_2O_3 und CeO_2, welche Basenanhydride sind und Salze liefern. Die von Ce_2O_3 sich ableitenden Cerosalze sind weiß, die vom CeO_2 sich ableitenden Cerisalze orangerot.

Reaktionen auf nassem Wege.

A. Cerosalze.

Man verwende eine Lösung von Ceronitrat $Ce(NO_3)_3$.

1. **NH_4OH** und **$(NH_4)_2S$** erzeugen eine weiße Fällung von $Ce(OH)_2$, unlöslich im Überschuß, leicht löslich in Säuren. Bei Anwesenheit von Weinsäure, Zitronensäure etc. erzeugen obige Reagentien keine Fällung. (Unterschied von Y.)

2. **NaOH** oder **KOH** erzeugen ebenfalls weißes $Ce(OH)_3$, auch bei Gegenwart von Weinsäure etc. Das weiße $Ce(OH)_3$ wird an der Luft allmählich gelb, indem es zu $Ce(OH)_4$ oxydiert wird.

---

[1]) Nach Robinson 149·26; nach Brauner 141·22; nach Wyrobouff und Verneuil 139·15, nach Kölle 138·81. Inaugural-Dissertation, Zürich 1898.

3. K_2CO_3 und $(NH_4)_2CO_3$ erzeugen eine weiße Fällung, unlöslich im Überschuß.

4. **Oxalsäure** und **Ammonoxalat** fällen weißes Cerooxalat unlöslich im Überschuß, ebenso unlöslich in verdünnten Mineralsäuren: Beim Glühen hinterbleibt unlösliches schwachchamoixfarbiges CeO_2 [1]). Ist das Oxalat mit Praseodymoxalat verunreinigt, so erhält man ein zimmtbraunes Oxyd, das aber in verdünnten Säuren leicht löslich ist.

5. $BaCO_3$ fällt in der Kälte langsam alles Cer.

6. K_2SO_4 erzeugt kristallinisches weißes Doppelsalz $[Ce_2(SO_4)_3, 3\,K_2SO_4]$, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, ganz unlöslich in einer gesättigten Lösung von K_2SO_4 (Unterschied von Y und Er).

B. Cerrisalze.

Man verwende eine Lösung von Cerinitrat $Ce(NO_3)_4$, oder von Ceriammoniumnitrat $Ce(NO_3)_4$, $2\,NH_4NO_3 + 1\,H_2O$.

Charakteristisch für alle Cerisalze ist die schöne orangerote Farbe, ferner ihre große Neigung, schwerlösliche basische Salze zu bilden.

Bildung der Ceriverbindungen. Wie schon erwähnt, färbt sich das Cerohydrat an der Luft gelblich, indem es allmählich in Cerihydrat übergeht. Sofort findet dieser Übergang statt durch Anwendung von Chlor oder Hypochloriten. Versetzt man ein Cerosalz mit KOH und leitet Chlor ein, so geht die Oxydation rasch von statten; das weiße $Ce(OH)_3$ färbt sich hellgelb. Das entstandene $Ce(OH)_4$ löst sich leicht in verdünnten Säuren mit orangeroter Farbe. In konzentrierter HCl löst es sich unter Chlorentwicklung und Bildung von Cerosalz. Erhitzt man das weiße Cerohydrat an der Luft, so verliert es Wasser und geht über in CeO_2, eine in der Kälte fast weiße Verbindung (in der Hitze ist sie dunkelorange), die in konzentrierter HCl und HNO_3 ganz unlöslich ist. Bei Gegenwart von reduzierenden Substanzen, wie KJ, $FeSO_4$ löst es sich in Säuren unter Bildung von Cerosalzen; so in konzentrierter HCl bei Gegenwart von KJ unter Abscheidung von Jod:

$$2\,CeO_2 + 8\,HCl + 2\,KJ = 2\,KCl + 4\,H_2O + J_2 + 2\,CeCl_3.$$

Auch in konzentrierter H_2SO_4 löst sich das CeO_2 in der Wärme unter Sauerstoffentwicklung und Erzeugung von Cerosalz. Durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat läßt es sich leicht aufschließen;

[1]) Nur wenn das Ceroxalat ganz rein ist, liefert es beim Glühen schwachchamoixfarbiges CeO_2; bei Anwesenheit von nur Spuren von Praseodym, die meistens vorhanden sind, erhält man das CeO_2 als hellgelbes Pulver.

die Schmelze ist in viel heißem Wasser auf Zusatz von etwas Säure löslich.

Glüht man ein Gemisch von Cero- und Praseodymhydrat an der Luft, so resultiert eine zimtbraune Masse, welche alles Cer als Dioxyd enthält und sich mit Leichtigkeit unter Bildung von Cerisalzen in verdünnten Säuren löst. Durch Anwendung von konzentrierter HCl findet, unter Chlorentwicklung, Reduktion zu Cerosalz statt. Konzentrierte Salpetersäure löst es auf unter Bildung von Ceri- und Cerosalz, dabei findet stets eine deutliche Sauerstoffentwicklung statt.

Der Grund, weshalb sich die praseodymhaltige braune Masse in Säuren leicht löst, ist wahrscheinlich folgender: Das CeO_2 spielt wie MnO_2 und PbO_2 (siehe Seite 115 und 155) die Rolle eines Säureanhydrides; das braune Oxydgemisch kann daher das Praseodym als Praseodymsalz der Cersäure enthalten. Durch Behandeln dieses Salzes mit einer stärkeren Säure entsteht das Praseodymsalz dieser Säure unter Abscheidung von Cersäure (Cerihydrat), welche sich nun in der Hydratform leicht unter Bildung von Cerisalz löst.

Cerosalze lassen sich in saurer Lösung zu Cerisalz oxydieren:

a) Durch Erhitzen mit PbO_2 und HNO_3 (1 : 2) färben sich Cerosalze gelb,

b) durch Behandeln mit Überschwefelsäure, und

c) durch Elektrolyse.

Versetzt man ein saures Cerosalz mit Wasserstoffperoxyd, so entsteht zuerst eine gelbe Färbung, die aber unter Sauerstoffentwicklung verschwindet. Cerisalze werden daher durch H_2O_2 zu Cerosalzen reduziert.

Versetzt man jedoch ein Cerosalz mit H_2O_2 und dann mit ganz verdünntem Ammoniak, so entsteht eine dunkelorange gefärbte Fällung, etwa wie $Fe(OH)_3$ aussehend, von $CeO_3 + H_2O$ (?) Dies ist die empfindlichste Cerreaktion, sie eignet sich vortrefflich um Lanthan und Didymlösungen auf einen geringen Cergehalt zu prüfen.

Basische Cerisalze. Verdampft man eine Cerinitratlösung bis zur Syrupkonsistenz im Wasserbade, so löst sich nach dem Erkalten die Masse in Wasser leicht auf; die Lösung läßt sich auch sieden, ohne sich zu trüben. Fügt man aber ein wenig HNO_3 hinzu, so entsteht sofort eine gelbe Fällung von basischem Nitrat und durch Zusatz von mehr Säure löst sich das Salz wieder auf.

Durch Versetzen der Cerinitratlösung mit viel Wasser wird das Salz stark hydrolytisch gespalten; das basische Salz ist als Hydrosol vorhanden, das durch den Säurezusatz in die unlösliche Form, das Hydrogel, übergeht.

Da die Lanthan- und Didymsalze unter diesen Umständen keine basischen Salze liefern, so benützt man dieses Verhalten des Cers, um es von Lanthan und Didym zu scheiden.

Recht charakteristisch für Ceriverbindungen ist ihre Fähigkeit in stark salpetersaurer Lösung mit Ammonnitrat leicht kristallisierbares Ceriammonnitrat zu bilden $Ce(NO_3)_4$, $2\ NH_4NO_3 + 1\ H_2O$.

Alle Cerisalze lassen sich durch Reduktionsmittel leicht in Cerosalze zurückverwandeln, so durch Alkohol, HJ, SO_2, H_2S, HNO_2, H_2O_2 etc.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Boraxperle in der Oxydationsflamme heiß: dunkelrot; kalt: hellgelb bis fast farblos; in der Reduktionsflamme ist die Perle völlig farblos. Bei Anwesenheit von stark geglühtem Ceridioxyd bleibt dieses in der Perle suspendiert, wodurch sie trübe und gelblich erscheint.

Lanthan = La. At.-Gew. = 138·9.

Das Lanthan bildet nur ein Oxyd La_2O_3, das sich auch nach starkem Glühen in Säuren leicht löst, unter Bildung von farblosen Salzen, die in Lösung, ebensowenig wie die Ceroverbindungen, ein Absorptionsspektrum geben, wodurch Lanthan leicht von Didym (Neodym und Praseodym) und den Erbinmetallen unterschieden werden kann.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Lanthannitrat, $La(NO_3)_3$.

1. **$(NH_4)OH$** und **$(NH_4)_2S$** fällen schlecht zu filtrierendes weißes basisches Salz.

2. **KOH** und **NaOH** fällen weißes Lanthanhydroxyd, $La(OH)_3$, unlöslich im Überschuß. Durch Behandlung mit Oxydationsmitteln entsteht keine Farbenänderung[1]) (Unterschied von Cer). $La(OH)_3$ bläut rotes Lackmuspapier und zersetzt Ammonsalze in der Hitze unter Entwicklung von Ammoniak. Das geglühte Oxyd ist leicht löslich in verdünnten Säuren.

3. **$(NH_4)_2CO_3$**, weiße Fällung im Überschuß unlöslich.

4. **Oxalsäure**, weiße kristallinische Fällung, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, ebenso in Ammonoxalat.

5. **K_2SO_4**, weiße kristallinische Fällung ($La_2[SO_4]_3$, $3\ K_2SO_4$) unlöslich in konzentrierter K_2SO_4-Lösung.

[1]) Durch H_2O_2 soll es in ein höheres Oxyd La_4O_9 (?) übergehen.

6. Lanthansulfat ist nur in eiskaltem Wasser löslich; erwärmt man die gesättigte Lösung auf ca. 30° C, so findet eine reichliche Ausscheidung des Salzes statt (Unterschied von Cer).

7. **Jod.** Versetzt man eine kalte verdünnte essigsaure Lösung mit NH_3, wäscht den schleimigen Niederschlag mit Wasser und bestreut mit etwas festem Jod, so entsteht eine allmählich die ganze Masse durchziehende Blaufärbung, welche wie die Blaufärbung von Jodstärke aussieht. (Unterschied des Lanthans von allen anderen Erden.) Durch Säuren und Alkalien wird die Blaufärbung zerstört.

$$\textbf{Didym} = \begin{cases} \textbf{Neodym} = \textbf{Nd. At.-Gew.} = \textbf{143·6.} \\ \textbf{Praseodym} = \textbf{Pr. At.-Gew.} = \textbf{140·5.} \end{cases}$$

Diese beiden Metalle sind außerordentlich schwer voneinander zu trennen. Es gelingt dies durch wiederholte Fraktionierung der Ammoniumdoppelnitrate.

Das Neodym scheint nur ein Oxyd Nd_2O_3 zu bilden, das nach dem Glühen bläulich erscheint und sich in Säuren leicht löst unter Bildung von violetten Salzen, die ein charakteristisches Absorptionsspektrum liefern.

Das Praseodym bildet ein grünlichweißes Oxyd Pr_2O_3, das beim Glühen an der Luft in dunkelbraunes Praseodymperoxyd Pr_4O_7 übergeht. Im H-Strom erhitzt, wird es leicht zu Pr_2O_3 reduziert. In Säuren löst sich Pr_4O_7 unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von lauchgrünen Praseodymsalzen, die ein charakteristisches Absorptionsspektrum geben.

Die nun anzuführenden **Didymreaktionen** sind die eines Gemisches von **Neodym** und **Praseodym.**

Man verwende eine Lösung von Didymnitrat $Di(NO_3)_3$.

Die Didymsalze sind violett und zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum (Unterschied von Chrom und Lanthan).

Das Verhalten gegen $(NH_4)OH$, $(NH_4)_2S$, KOH, $(NH_4)_2CO_3$ und K_2SO_4 ist ganz wie bei Lanthan. Oxalsäure fällt rötliches Oxalat, das sich sonst vom Lanthanoxalat nicht unterscheidet.

Tantal = Ta. At.-Gew. = 181 und Niob = Nb. At.-Gew. = 94.

Diese zwei seltenen, zur Vanadingruppe gehörigen Elemente bilden Oxyde von der Formel R_2O_5, die sich wie Säureanhydride verhalten und vielleicht unter dem Kapitel Säuren besprochen werden sollten. Da aber sowohl die Tantal- als auch die Niobsäure unter gewissen Umständen in starken Säuren löslich und aus diesen Lösungen durch Ammoniak und Schwefelammonium fällbar sind, so wollen wir sie an dieser Stelle behandeln.

Übersicht der Reaktionen der Erden.[1])

	KOH oder NaOH	NH_4OH oder $(NH_4)_2S$	K_2CO_3 [2]) oder Na_2CO_3	$(NH_4)_2CO_3$	$Na_2S_2O_3$
Al_2O_3	Weiße Fällung löslich im Überschuß. Weinsäure verhindert die Fällung.	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß.	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß.	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß.	Fällt in fast neutraler Lösung beim Kochen.
BeO	Weiße Fällung löslich im Überschuß, fällt wieder beim Kochen oder Verdünnen. Weinsäure verhindert die Fällung.	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß.	Weiße Fällung in großem Überschuß sehr schwer löslich.	Weiße Fällung leicht löslich im Überschuß, fällt beim Kochen.[3])	Keine Fällung.
ZrO_2	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß. Weinsäure verhindert die Fällung.	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß.	Weiße Fällung etwas löslich im Überschuß, daraus fällbar durch NH_4OH.	Weiße Fällung löslich im großen Überschuß, fällt beim Kochen.	Weiße Fällung (mit S gemengt) beim Kochen.
ThO_2	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß. Weinsäure verhindert die Fällung.	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß, fällt fraktioniert, vor den Ceritmetallen	Weiße Fällung löslich im Überschuß, daraus kalt durch NH_4OH nicht fällbar, trübt sich beim Erwärmen, klärt sich beim Abkühlen.	Verhält sich wie K_2CO_3.	Fällt beim Kochen fast vollständig.
Y_2O_3	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß. Anwesenheit von Weinsäure verhindert die Fällung nicht. Es fällt Yttriumtartrat.	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß	Weiße Fällung löslich im Überschuß, läßt in einigen Stunden Doppelsalz fallen.	Verhält sich wie K_2CO_3.	Keine Fällung.

Er_2O_3	Rosa Fällung unlöslich im Überschuß. Weinsäure verhindert die Fällung.	Rosa Fällung unlöslich im Überschuß. Weinsäure verhindert die Fällung.	Weiße Fällung löslich im Überschuß; läßt beim Kochen alles Er fallen.	Verhält sich wie K_2CO_3, nur noch leichter löslich.	Keine Fällung.
Ce_2O_3	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß, färbt sich allmählich an der Luft gelb. Weinsäure verhindert die Fällung.	Verhält sich wie KOH. Mit H_2O_2 behandelt wird Niederschlag orange.	Weiße Fällung etwas löslich im Überschuß.	Verhält sich wie K_2CO_3.	Keine Fällung.
CeO_2	Gelbes $Ce(OH)_4$, unlöslich im Überschuß, löslich in HCl unter Cl-Entwicklung und Bildung von C_2O_4-Salz. Nach dem Glühen unlöslich in Säuren.	Verhält sich wie KOH.	Gelbliche Fällung fast unlöslich im Überschuß.	Gelbliche Fällung löslich in großem Überschuß, fällt beim Kochen.	Keine Fällung.
La_2O_3	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß. Weinsäure verhindert die Fällung.	Verhält sich wie KOH. Die aus essigsaurer Lösung durch verdünnte NH_4OH gefällte basische Salz, mit Jod versetzt, wird blau.	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß.	Verhält sich wie K_2CO_3.	Keine Fällung.
Di_2O_3	Violette Fällung unlöslich im Überschuß. Weinsäure verhindert die Fällung.	Verhält sich wie KOH.	Violette Fällung von Didymkarbonat, unlöslich im Überschuß.	Verhält sich wie K_2CO_3.	Keine Fällung.

[1]) Mit Benützung der C. Glasserschen Tabelle, Chem. Zeitung 1896, S. 612.

[2]) Hier ist verdünnte $^{n}/_{10}$ Alkalikarbonatlösung verstanden. Gesättigte Alkalikarbonatlösungen verhalten sich ganz anders, indem sie mit fast allen oben in dieser Tabelle angeführten Metallsalzen Fällungen geben, die im Überschuß der gesättigten Alkalikarbonatlösung löslich sind. (Vergl. C. Arnold, B. B. 38 (1905), S. 1173).

[3]) Diese Reaktion wird benützt zur Trennung des Berylliums von Aluminium; die Trennung ist jedoch nicht quantitativ.

Übersicht der Reaktionen der Erden.[1])

	Oxalsäure	$(NH_4)C_2O_4$	HF	$BaCO_3$	Absorptionsspektrum	K_2SO_4
Al_2O_3	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Fällt vollständig in der Kälte.	Kein.	Keine Fällung.
BeO	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Fällt vollständig in der Kälte.	Kein.	Keine Fällung.
ZrO_2	Weiße, voluminöse Fällung löslich im Überschuß, schwer löslich in sehr verdünnter HCl. Vergl. S. 406 § 7. Bemerkung.	Weiße Fällung löslich im Überschuß, daraus durch viel HCl nicht fällbar.	Keine Fällung.	In der Kälte keine Fällung, in der Hitze unvollständige Fällung.	Kein.	Eine konz. Lösung von K_2SO_4 fällt nach und nach alles Zirkon als Zirkonkaliumsulfat, leicht löslich in viel verdünnter HCl. Geschah die Fällung in der Hitze, so fällt basisches Zirkonsulfat, fast unlöslich in HCl.
ThO_2	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß, auch unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, löslich in Ammonacetat.	Weiße Fällung, löslich im Überschuß bei Siedehitze, fällt beim Erkalten nicht aus, vorausgesetzt, daß die Lösung nicht zu viel freie Mineralsäure enthält, daraus durch viel HCl fällbar.	Keine Fällung.	In der Kälte vollständig fällbar.	Kein.	Fällt Doppelsalz, in kalter gesättigter K_2SO_4-Lösung unlöslich.
Y_2O_3	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß, schwer löslich in verdünnter HCl.	Weiße Fällung in viel Ammonoxalat löslich.	Weiße, amorphe Fällung unlöslich in HF, vor dem Glühen löslich in verdünnten Mineralsäuren.	In der Kälte keine Fällung, in der Hitze unvollständig fällbar.	Kein.	Keine Fällung Doppelsalz löslich in K_2SO_4.

Er_2O_3	Rosa Fällung unlöslich im Überschuß, schwer löslich in verdünnter HCl.	Rosa Fällung in der Hitze kaum löslich.	Keine Fällung.	In der Kälte keine Fällung, in der Hitze unvollständige Fällung.	Charakteristisches Absorptionsspektrum.	Fällt nicht, Doppelsalz löslich in K_2SO_4-Lösung.
Ce_2O_3	Weiße Fällung unlöslich in Oxalsäure und verdünnten Mineralsäuren.	Weiße Fällung unlöslich im Überschuß.	Keine Fällung	Fällt langsam, aber vollständig in der Kälte.	Kein.	Fällt Doppelsalz, unlöslich in K_2SO_4.
CeO	Zuerst braune Fällung von Cerioxalat, das auf Zusatz von mehr Oxalsäure unter CO_2-Entwicklung in weißes Cerosalz übergeht.	Verhält sich wie Oxalsäure.	Keine Fällung.	Fällt vollständig in der Kälte.	Kein.	Fällt Doppelsalz, unlöslich in K_2SO_4-Lösung.
La_2O_3	Weiße Fällung unlöslich in Oxalsäure und in verdünnten Mineralsäuren.	Wie Oxalsäure, nicht löslich in $(NH_4)_2C_2O_4$.	Keine Fällung	Fällt vollständig in der Kälte.	Kein.	Fällt Doppelsalz, unlöslich in K_2SO_4-Lösung.
Di_2O_3	Violette Fällung unlöslich im Überschuß. Das festeSalz zeigt im reflektierten Licht das bekannte Absorptionsspektrum.	Verhält sich wie Oxalsäure.	Keine Fällung.	Fällt vollständig in der Kälte.	Charakteristisches Absorptionsspektrum.	Fällt Doppelsalz, unlöslich in K_2SO_4.

[1]) Mit Benützung der C. Glaserschen Tabelle, Chem. Zeitung 1896, Seite 612.

Analyse des Gadolinites (Cerites).

Der Gadolinit enthält: SiO_2, Y_2O_3, Er_2O_3, Ce_2O_3, Di_2O_3, La_2O_3, Fe_2O_3, FeO, BeO, CaO, MgO, Na_2O, H_2O und oft Metalle der H_2S-Gruppe.

Ca. 2 *gr* des feingepulverten Minerals werden mehrmals mit konz. HCl, unter Zusatz von etwas HNO_3, im Wasserbade zur Trockene verdampft, wodurch das Mineral vollständig zersetzt wird. Man befeuchtet die trockene Masse mit 2 *ccm* konz. HCl, läßt die Säure eine Viertelstunde einwirken, fügt dann ca. 100 *ccm* Wasser hinzu und filtriert die Kieselsäure ab. Im Filtrat befinden sich die Metalle. Man sättigt dasselbe mit H_2S, um die Metalle der H_2S-Gruppe zu entfernen und filtriert. Den Niederschlag untersucht man nach Tabelle IX, S. 380. Das Filtrat wird durch Kochen von H_2S befreit, nach und nach unter beständigem Umrühren in eine siedende verdünnte Lösung von Oxalsäure gegossen und nach dem Erkalten filtriert:

Niederschlag enthält **Ce, La, Di, Y** und **Er** als **Oxalate.** — **Lösung Be, Al, Fe, Ca, Mg** und **Na.**

Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und in einer Porzellanschale geglüht, wobei man ein Gemenge der Oxyde der seltenen Metalle von zimtbrauner Farbe erhält. Man löst in möglichst wenig HNO_3 nach Zusatz von wenig Alkohol (um Cerisalz in Cerosalz zu verwandeln), verdampft im Wasserbade zur Trockene, löst in möglichst wenig Wasser und versetzt die Lösung mit neutralem, festem K_2SO_4 im Überschuß, läßt über Nacht stehen, filtriert und wäscht einigemal mit einer konzentrierten Kaliumsulfatlösung.

Niederschlag enthält **Ce, La** und **Di** als $R_2(SO_4)_3$, $3K_2SO_4$. — **Lösung Y** und **Er** als $R_2(SO_4)$, $3K_2SO_4$.

Man löst den Niederschlag in Wasser nach Zusatz von etwas HCl, fällt mit Oxalsäure, wäscht, trocknet, glüht und löst die entstandenen Oxyde in möglichst wenig HCl, fällt sorgfältig mit Natronlauge unter Anwendung eines möglichst geringen Überschusses, leitet Chlor bis zur Sättigung ein und filtriert:

Niederschlag $Ce(OH)_4$. — **Lösung** $LaCl_3$ und $DiCl_3$.

Man fällt mit Oxalsäure, filtriert, glüht, löst in möglichst wenig HNO_3, verdampft zur Trockene, löst in H_2O und untersucht die Lösung mit dem Spektroskop; schwarze Absorptionsbänder zeigen **Er** an.

Prüfung auf **Y**: Man versetzt die Lösung mit HF; ein weißer amorpher Niederschlag unlöslich in HF zeigt **Y** an.

Man fällt mit NH_4OH und $[NH_4]_2S$ filtriert u. prüft das Filtrat wie gewöhnlich auf **Mg** und **Na**. Der Niederschlag, enthaltend $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, FeS und CaC_2O_4, wird filtriert, gewaschen, getrocknet, schwach geglüht und bis zur völligen Lösung mit konz HCl im Wasserbade auf Zusatz von 1 *ccm* HNO_3 digeriert, die überschüssige Säure verjagt, mit wenig Wasser aufgenommen, mit Ammoniak gefällt und filtriert. Im Filtrat befindet sich jetzt nur das Calcium, welches wie gewöhnlich als Karbonat abgeschieden und nachgewiesen wird. Den Niederschlag, bestehend aus $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, und $Fe(OH)_3$ löst man in möglichst wenig HCl, verdampft fast zur Trockene und versetzt mit einem reichlichen Überschuß von Ammonkarbonatlösung, läßt eine Viertelstunde stehen, filtriert, falls $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$[1]) ungelöst bleiben, versetzt das braune, eisenhaltige Filtrat mit einigen Tropfen $(NH_4)_2S$-Lösung, filtriert das gebildete FeS ab und fährt so lange mit dem Zusatz von $(NH_4)_2S$ und der Filtration fort, als noch ein schwarzer Niederschlag entsteht. Das nunmehr eisenfreie Filtrat erhitzt man zum Kochen, erhält längere Zeit im Sieden und filtriert:

Niederschlag — **Lösung**

Basisches Berylliumkarbonat. Man löst in HCl, versetzt die Lösung mit KOH im Überschuß, wobei sich der entstehende Niederschlag löst. Man verdünnt etwas mit Wasser und kocht. Ein weißer Niederschlag zeigt **Be** an.

Wird vernachlässigt.

Man wäscht, löst in HNO_3, versetzt die gelborange gefärbte Lösung mit H_2O_2 bis zur Entfärbung u. fügt verdünntes Ammoniak hinzu, wobei ein braunroter Niederschlag entsteht, der die Anwesenheit des **Ce** anzeigt.

Man säuert mit HCl an, kocht und fällt mit Oxalsäure, filtriert, wäscht, trocknet, glüht, löst die Oxyde in möglichst wenig HNO_3 und untersucht die Lösung mit dem Spektroskop; schwarze Absorptionsbänder zeigen **Di** an.

Prüfung auf **La**: Man versetzt die Lösung mit Ammonacetat und fällt mit sehr verdünntem Ammoniak in der Kälte, filtriert durch Asbest wäscht dreimal mit H_2O und bringt ein Körnchen festes Jod auf den Niederschlag. Eine nach wenigen Minuten eintretende Blaufärbung des Niederschlages zeigt **La** an.

[1]) Auf Eisen und Aluminium prüft man wie gewöhnlich.

Vorkommen. In Form von Metasäuren treten diese Elemente in den isomorphen Mineralien Tantalit ($[TaO_3]_2Fe$) und Niobit ($[NbO_3]_2Fe$) auf.

Im Tantalit ist stets ein Teil der Tantalsäure durch Niobsäure und ein Teil des Eisens durch Mangan isomorph vertreten. Niobit verhält sich analog.

In Form der Pyrosäuren kommen beide Elemente in isomorpher Mischung im Yttrotantalit ($[Ta_2O_7]_3Y_4$) und ($[Nb_2O_7]_3Y_4$) vor, und endlich, besonders das Tantal, als Stellvertreter der Phosphorsäure im Monazit ($PO_4[Ce, La, Di]$). In den genannten Mineralien findet sich fast immer Zinn und oft auch Wolfram und umgekehrt findet man häufig im Zinnstein und Wolframit kleine Mengen Niob- und Tantalsäure.

Tantal.

Das metallische Tantal, das erst kürzlich von Werner von Bolton[1]) in zusammenhängenden Stücken erhalten wurde, ist ein duktiles Metall von stahlgrauer Farbe, das sich zu Blech und Draht ausziehen läßt. Durch geringe Verunreinigungen wird es sehr hart, härter als der beste Werkzeugstahl. Es hat das spez. Gew. 16·5 (Pirani) und schmilzt bei 2250° C. Beim Glühen an der Luft verändert es sich fast gar nicht; es läuft dabei gelb bis blau an, indem es sich mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt. Tantal wird durch Kochen mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser gar nicht angegriffen. Flußsäure greift es langsam an; wird aber Tantalblech im Platintiegel mit Flußsäure übergossen und schwach erwärmt, so löst sich das Metall unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf. Dabei absorbiert es Wasserstoff, wodurch es brüchig wird.

Versetzt man die konzentrierte Lösung in Flußsäure mit konzentrierter Kalilauge, so aber, daß die Lösung noch sauer bleibt, so scheidet sich kristallinisches Tantalkaliumfluorid ($(TaF_7)K_2$ aus. Verdampft man diese Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum völligen Entweichen der Flußsäure und behandelt nach dem Erkalten mit wenig Wasser, so erhält man eine klare Lösung, welche aber beim weiteren Verdünnen mit Wasser sich allmählich trübt, beim Kochen sofort.

Das Tantal bildet zwei Oxyde $\mathbf{Ta_2O_4}$ und $\mathbf{Ta_2O_5}$, wovon ersteres ein völlig indifferenter Körper, letzteres ein ausgesprochenes Säureanhydrid ist. In geglühtem Zustande ist Tantalpentoxyd in keiner Säure löslich. Durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat wird es angegriffen, aber beim Behandeln der Schmelze mit Wasser, namentlich in der Wärme, wird alles Tantal gefällt. Durch Glühen mit Ammonfluorid wird das Tantalpentoxyd vollständig verflüchtigt. Als Säure-

[1]) Z. F. Elektrochemie, XI (1905), Heft 6, S. 45.

anhydrid verwandelt sich das Ta_2O_5, durch Schmelzen mit ätzenden Alkalien im Silbertiegel, leicht in Alkalitantalat. Bekannt sind Meta- und Hexatantalate, wovon nur die letzteren in Wasser löslich sind.

Das Kaliumhexatantalat ($K_8Ta_6O_{19} + 16\,H_2O$) ist in Wasser und Kalilauge löslich, das Natriumsalz nur in Wasser, nicht aber in Natronlauge. Alle übrigen Tantalate sind in Wasser unlöslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kaliumhexatantalat.

1. **Mineralsäuren.** *a*) **H_2SO_4** bringt in der Kälte, auch in verdünnten Alkalitantalatlösungen, eine Fällung von Tantalsäure hervor, die durch Kochen fast quantitativ wird. Konzentrierte H_2SO_4 löst die durch verdünnte Schwefelsäure gefällte Tantalsäure beim Erwärmen auf; nach dem Erkalten fällt beim Verdünnen mit Wasser die Tantalsäure wieder aus. (Unterschied von Niobsäure.)

b) **HCl** erzeugt in konzentrierten Lösungen anfangs eine Fällung, die sich im Überschuß zu einer opalisierenden Flüssigkeit löst. Aus dieser salzsauren Lösung fällt H_2SO_4 schon in der Kälte die Tantalsäure wieder aus, die Abscheidung ist aber nicht quantitativ, auch nicht beim Kochen.

c) **HNO_3** verhält sich wie HCl.

2. **NH_4OH** und **$(NH_4)_2S$** fällen aus der salzsauren Lösung der Tantalsäure entweder die Tantalsäure oder ein saures Ammoniumtantalat; Weinsäure verhindert die Fällung.

3. **Galläpfeltinktur** erzeugt in saurer Lösung eine hellbraune Fällung. (Unterschied von Niobsäure.)

4. **$K_4[Fe(CN)_6]$** erzeugt in saurer Lösung eine gelblichweiße Fällung, welche auf Zusatz von wenigen Tropfen NH_3 braun wird.

5. **$[KF_2]H$.** Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Tantalsäure in Flußsäure mit KF, so entsteht das schwer lösliche **($K_2[TaF_7]$)**, welches sich in Form von rhombischen Nadeln ausscheidet (200 Teile H_2O lösen 1 Teil Salz) (Unterschied von Niob). Kocht man die Lösung des Tantalkaliumfluorids, so scheidet sich das sehr schwer lösliche Oxyfluorid aus ($K_4Ta_4O_5F_{14}$). Durch diese Reaktion kann die kleinste Menge Tantal neben Niob nachgewiesen werden.

6. **Zink und HCl** erzeugen keine gefärbten Lösungen. (Unterschied von Niob.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Das Ta_2O_5 ist ganz unschmelzbar. Die Phosphorsalzperle bleibt sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme

farblos. Zusatz von $FeSO_4$ bewirkt keine blutrote Färbung. (Unterschied von Ti.)

Niob.

Das metallische Niob hat große Ähnlichkeit mit Tantal; es wird leichter von Säuren angegriffen und schmilzt bei 1950° C.[1])

Das Niob bildet drei Oxyde Nb_2O_2, Nb_2O_4 und Nb_2O_5, wovon letzteres ein Säureanhydrid ist; die beiden ersten Oxyde sind indifferente Körper. Das Nb_2O_5 ist wie das Ta_2O_5 in geglühtem Zustande in Säuren unlöslich. Durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat wird Niobpentoxyd aufgeschlossen. Die Schmelze löst sich in kaltem Wasser, scheidet aber beim Erhitzen die Niobsäure wieder aus. Durch Schmelzen mit KOH oder K_2CO_3 bildet sich leicht das in Wasser lösliche Kaliumhexaniobat ($K_8Nb_6O_{19} + 16\,H_2O$). Das Natriumsalz ist in Natronlauge unlöslich, löslich in Wasser.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung des Kaliumhexaniobats.

1. **Mineralsäuren** erzeugen in Alkaliniobatlösungen eine weiße amorphe Fällung von Niobsäure, nur wenig löslich in überschüssiger Säure. Konzentrierte H_2SO_4 löst die Niobsäure beim Erhitzen auf und bleibt nach dem Verdünnen mit kaltem Wasser klar. (Unterschie von Tantal.) Beim Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich dann auch die Niobsäure fast vollständig aus.

Behandelt man Niobsäure mit kochender HCl, so löst sich nur wenig davon auf; gießt man die Säure vom Rückstand ab, so löst sich dieser in Wasser.[2])

2. **NH_4OH und $(NH_4)_2S$** fällen aus der schwefelsauren Lösung Niobsäure, löslich in HF.

3. **Galläpfeltinktur** erzeugt eine orange-rote Fällung.

4. **$K_4[Fe(CN)_6]$** erzeugt eine hellgelbe Fällung.

5. **$[KF_2]H$.** Löst man Niobsäure in viel HF und fügt KF hinzu, so bildet sich das leicht lösliche Niobkaliumfluorid $K_2[NbF_7]$ (12·5 Teile H_2O lösen 1 Teil Salz). Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser entsteht das noch leichter lösliche Kaliumnioboxyfluorid $K_2(NbOF_5)$, das beim Kochen der Lösung nicht ausfällt. (Unterschied von Tantal.)

---

[1]) Werner von Bolten, Chem. Zentralbl. 1905, I, S. 586.

[2]) Dieses Verhalten erinnert sehr an das der Metazinnsäure, vgl. Seite 214, sub 1.

6. **Zink** erzeugt in einer sauren Niobsäurelösung eine schöne blaue Färbung, die nach einiger Zeit braun wird. (Unterschied von Tantal.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Phosphorsalzperle wird in der Reduktionsflamme blau, violett oder braun, je nach der Menge der vorhandenen Niobsäure; bei $FeSO_4$-Zusatz wird die Perle rot.

Metalle der H_2S Gruppe.

Thallium, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Selen, Tellur, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Ruthenium.

Thallium = Tl. At.-Gew. = 204·1.

Sp. Gew. = 11·9. F. P. = 301·7° C.

Vorkommen: Das Thallium findet sich äußerst spärlich in der Natur: in kleinen Mengen in vielen Pyriten, ferner als Begleiter des Kaliums im Karnallit und Sylvin, in manchen lithiumhaltigen Glimmerarten und in vielen Mineralwässern. In größeren Mengen tritt es als Stellvertreter des Silbers im Kupfer-Silberselenid, dem regulären Crookesit ($[AgTlCu]_2Se$) und im rhombischen Berzelianit ($[CuAgTl]_2Se$) auf; eigentliche Thalliumminerale sind nicht bekannt. Die Hauptqelle zur Gewinnung der Thalliumverbindungen ist der Flugstaub von Schwefelsäurefabriken, welche thalliumhaltigen Kies verarbeiten.

Das metallische Thallium erinnert in der Farbe und Weichheit, dem hohen spezifischen Gewichte und dem niedrigen Schmelzpunkt sehr an Blei.

	Blei	Thallium
spez. Gew.	11·254—11·388	11·9
Schmelzpunkt	322° C	301·7° C

Das Thallium ist ein einwertiges Metall, löst sich leicht in Schwefelsäure und Salpetersäure nicht aber in Salzsäure. Es bildet zwei Oxyde:

Das Thallooxyd Tl_2O und das Thallioxyd Tl_2O_3. Sie sind beide Basenanhydride, von welchen sich die Thallo- und Thallisalze ableiten.

Reaktionen auf nassem Wege.

A. Thalloverbindungen.

Die Thalloverbindungen sind meistens farblos und löslich in Wasser, unlöslich sind Sulfid, Chlorid, Bromid, Jodid und

Chromat. Thallooxyd stellt ein farbloses Pulver dar, dessen wässerige Lösung alkalisch reagiert und aus der Luft begierig Kohlendioxyd absorbiert.

Man verwende eine Lösung von Thallosulfat Tl_2SO_4.

1. **H_2S** erzeugt in mineralsauren Thallosalzlösungen keine Fällung; in neutraler Lösung findet eine unvollständige, in essigsaurer Lösung aber eine vollständige Fällung von schwarzem Thallosulfid Tl_2S statt. Das Tl_2S ist daher leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure und ebenso in Schwefelalkalien. An der Luft wird das Thallosulfid rasch zu Thallosulfat oxydiert.

2. **$(NH_4)_2S$** fällt alles Thallium als Tl_2S.

3. **KOH, NaOH oder NH_4OH** erzeugen keine Fällung.

4. **Alkalikarbonate** erzeugen nur in sehr konzentrierten Lösungen eine Fällung, da das Thallokarbonat leicht löslich ist (100 Teile Wasser lösen 5 Teile Salz).

5. **HCl** erzeugt eine schwere weiße Fällung von Thallochlorid TlCl, sehr wenig löslich in Wasser und noch weniger in chlorwasserstoffhaltigem Wasser, 1 Teil TlCl löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 16.000 und bei 100° in 800 Teilen Wasser.

6. **KJ** fällt aus den verdünntesten Lösungen **gelbes** Thallojodid TlJ und ist die empfindlichste Reaktion auf Thallium.

7. **Alkalichromate** fällen gelbes Thallochromat Tl_2CrO_4 unlöslich in kalter Salpeter- oder Schwefelsäure.

8. **$H_2[PtCl_6]$** fällt hellgelbes Thalliumchloroplatinat $Tl_2(PtCl_6)$, das in Wasser fast unlöslich ist; 1 Teil löst sich in 15585 Teilen H_2O von 10° C und in 1948 Teilen von 100° C.

9. **$Al_2(SO_4)_3$.** Versetzt man eine Thallosulfatlösung mit Aluminiumsulfat und läßt kristallisieren, so erhält man glänzende, farblose Oktaeder von Thalliumalaun $(SO_4)_2TlAl + 12\,H_2O$.

Durch sein hohes spezifisches Gewicht und die Unlöslichkeit der Halogenverbindungen ähnelt das Thallium sehr dem Blei, dagegen steht es den Alkalien nahe in Bezug auf die Löslichkeit und alkalische Reaktion des Oxydhydrats und Karbonats und die Fähigkeit, ein unlösliches Chloroplatinat und einen Alaun zu bilden.

B. Thalliverbindungen.

Die Thalliverbindungen lassen sich nicht, oder wenigstens nicht leicht, durch Oxydation der Thalloverbindungen erhalten, ausgenommen das Thallichlorid, das aus dem Thallochlorid durch Einwirkung von Chlorwasser erhalten wird. Die übrigen Thalliverbindungen erhält man durch Lösen des Thallioxyds [1]) in Säuren.

[1]) Tl_2O_3 wird in der Kälte von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen, wohl aber in der Wärme. Viel leichter löslich in Säuren ist das Hydrat TlO(OH).

Von den Thalloverbindungen unterscheiden sie sich wesentlich durch ihre leichte Zersetzbarkeit in wässeriger Lösung. So zerfällt das Thallisulfat $Tl_2(SO_4)_3$ durch Kochen der wässerigen Lösung in H_2SO_4 und braunes Thallihydroxyd $Tl(OH)_3$; ähnlich verhält sich das Nitrat.

Das Chlorid $TlCl_3$ bildet eine zerfließliche, sehr leicht zersetzbare Substanz; schon bei 100° findet reichliche Chlorentwicklung und Bildung von Thallosalz statt.

KOH, NaOH, NH_4OH fällen aus allen Thallisalzen braunes $Tl(OH)_3$, das beim Trocknen an der Luft in TlO(OH) übergeht, sehr schwer löslich ist in Säuren und auch unlöslich in überschüssigem Alkali.

HCl- und Alkalichromate erzeugen keine Fällungen.

KJ erzeugt eine Fällung von Thallojodid unter Abscheidung von J.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Thalliumsalze färben die nichtleuchtende Flamme prächtig smaragdgrün. Das Thalliumspektrum besteht aus einer grünen Linie.

Vanadin = V. At.-Gew. = 51·2.

Vorkommen: Vanadinit ($Pb_5(VO_4)_3Cl$); Mottramit ($[CuPb]_5V_2O_{10} + 2\,H_2O$), Carnotit[1]) und in vielen Tonen und in fast allen granitischen Gesteinen.

Das Vanadin bildet wie der Stickstoff fünf Oxyde:

$$V_2O,\ V_2O_2,\ V_2O_3,\ V_2O_4,\ V_2O_5.$$

Die drei ersten Oxyde sind Basenanhydride, während die zwei letzten vollkommen den Charakter von Säureanhydriden haben.

Das V_2O_4 ist das Anhydrid der Hypovanadinsäure $V_2O_2(OH)_4$. Es stellt ein blaues Pulver dar, das sich in konzentrierten Säuren unter Bildung von rein blau gefärbten Divanadylsalzen löst:

$$V_2O_4 + 2\,H_2SO_4 = V_2O_2(SO_4)_2 = 2\,H_2O.$$

Versetzt man das Divanadylsulfat sorgfältig mit Na_2CO_3 oder NH_3, so fällt die Hypovanadinsäure als grauweißer Niederschlag aus, der sich, wie das Anhydrid, in Säuren mit blauer, in Alkalien mit brauner Farbe löst. Die Divanadylverbindungen entstehen leicht durch Reduktion von Lösungen des Pentoxyds in Mineralsäuren mittels schwefliger Säure (vgl.

[1]) Nach C. Friedel und E. Cumenge. (Zentralbl. 1899, I. S. 898) enthält der Carnotit 18·0% V_2O_5 und 52—55% UO_3, ferner (K, Ca, Ba, H, As, P) Hillebrand und Ransome, Amer. Journ. of Science. Vol. X, 1900, S. 138.

Seite 429) und dienen wegen ihrer schönen blauen Farbe zum Nachweis des Vanadins.

Das V_2O_5 (Vanadinsäureanhydrid) ist eine orangerote kristallinische Masse, welche leicht schmelzbar, aber nicht flüchtig ist. In Wasser ist das V_2O_5 nur sehr wenig mit gelber Farbe und schwach saurer Reaktion löslich, leicht dagegen in konzentrierten Lösungen von ätzenden Alkalien unter Bildung von Vanadaten.

Wie von der Phosphorsäure, so kennt man von der Vanadinsäure: Meta-, Pyro-, Ortho- und Polyverbindungen, wovon die Metavanadate die beständigsten, die Orthoverbindungen am wenigsten beständig sind. So geht eine wässerige Lösung von Kalium- oder Natriumorthovanadat schon in der Kälte durch Hydrolyse in Pyrosalz und Alkalihydroxyd

$$2\,Na_3VO_4 + H_2O \rightleftarrows Na_4V_2O_7 + 2\,NaOH$$

und beim Kochen in Metasalz über:

$$Na_4V_2O_7 + H_2O \rightleftarrows 2\,NaVO_3 + 2\,NaOH.$$

Die Meta-, Pyro- und Orthovanadate der Alkalien sind farblos oder schwach gelblich gefärbt, die Polyvanadate, z. B. Tetra- und Hexavanadate ($R_2V_4O_{11}$ und $R_2V_6O_{16}$), intensiv orange bis rot. Daher färben sich die farblosen bis hellgelb gefärbten Lösungen der Meta-, Pyro- und Orthovanadate beim Ansäuern intensiv orange.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **NH_4Cl.** Versetzt man eine ammoniakhaltige Alkalivanadatlösung mit festen Salmiakstücken, so scheidet sich farbloses Ammoniummetavanadat aus.

$$Na_4V_2O_7 + 4\,NH_4Cl = 2\,NH_4VO_3 + 2\,NH_3 + H_2O + 4\,NaCl$$

das in konzentrierter Chlorammoniumlösung sehr schwer löslich ist.

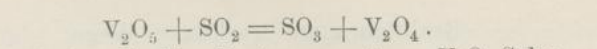
2. **$(NH_4)_2S$** erzeugt keine Fällung, sondern färbt Alkalivanadatlösungen kirschrot unter Bildung von Sulfosalzen, aus welchen sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, **braunes V_2S_5** abscheidet,[1]) das in Alkalien, Alkalikarbonaten und Schwefelalkalien wieder mit roter Farbe löslich ist.

3. **HS_2** bringt in sauren Vanadinsäurelösungen keine Fällung hervor, sondern reduziert sie zu Diavanadylverbindungen, wodurch die Lösung blau gefärbt wird.

4. **Reduktionsmittel SO_2, H_2S, HBr** Alkohol, Oxalsäure, Weinsäure, Zucker etc. reduzieren saure Vanadinsäurelösungen zu blauem Vanadylsalz:

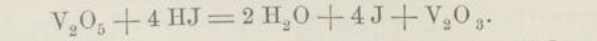
---

[1]) Die Abscheidung des Vanadinpentasulfids ist nicht quantitativ; die abfiltrierte Lösung ist stets blau gefärbt und enthält nachweisbare Mengen Vanadylsalz.



$$V_2O_5 + SO_2 = SO_3 + V_2O_4 .$$

HJ reduziert die Vanadinsäure zu grünem V_2O_3-Salz:



$$V_2O_5 + 4\,HJ = 2\,H_2O + 4\,J + V_2O_3 .$$

Die grüne Farbe tritt erst nach Entfernung des Jods, nach längerem Kochen auf.

Metalle wie Zink und Aluminium, Kadmium reduzieren die Vanadinsäure noch weiter, erkennbar daran, daß die Lösung zuerst blau, dann grün und schließlich violett wird.

5. H_2O_2. Versetzt man eine saure Vanadinsäurelösung mit einigen Tropfen H_2O_2 und schüttelt, so färbt sich die Lösung rotbraun. Die rotbraune Farbe wird von Äther nicht aufgenommen. Diese Reaktion ist sehr empfindlich.

6. **Merkuronitrat** fällt aus neutraler Lösung weißes Merkurovanadat, löslich in Salpetersäure.

7. **Bleiacetat** fällt gelbes Bleivanadat, löslich in Salpetersäure.

Nachweis von Vanadin in Gesteinen (Hillebrand).[1])

5 *gr* fein gepulvertes Erz werden in einer Mischung von 20 *gr* Na_2CO_3 und 3 *gr* $NaNO_3$ vor dem Gebläse geschmolzen. Man extrahiert mit Wasser, reduziert das gebildete Manganat durch Alkohol und filtriert. Diese wässerige Lösung kann enthalten: **As, P, Mo, Cr, V, W.** Sie wird mit HNO_3 beinahe neutralisiert, (die hiezu nötige HNO_3-Menge ermittelt man durch einen blinden Versuch), fast zur Trockene verdampft, mit Wasser aufgenommen und filtriert. Nun versetzt man die alkalische Lösung mit Merkuronitrat, wobei Merkurophosphat, -Arseniat, -Chromat, -Molybdat, -Wolframat und -Vanadat, nebst viel basischem Merkurokarbonat gefällt werden. Man kocht, filtriert, trocknet, entfernt den Niederschlag vom Filter und äschert im Platintiegel ein, schmilzt den Rückstand mit sehr wenig Na_2CO_3 und zieht mit Wasser aus. Gelbe Farbe der Lösung zeigt **Cr** an. Nun säuert man mit Schwefelsäure an und fällt Spuren von Pt, Mo, As, durch H_2S, am besten in einer kleinen Druckflasche, filtriert, kocht im CO_2-Strom aus, verdampft und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen im Luftbad, löst in 2—3 *ccm* Wasser und fügt einige Tropfen H_2O_2 hinzu: braungelbe Färbung zeigt V an.

Zum Nachweis von Vanadinsäure neben Chromsäure empfiehlt E. Champapne[2]) die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd und Äther zu schütteln. Blaufärbung der ätherischen Lösung zeigt Chrom, Gelbfärbung der wässerigen Lösung Vanadin an.

---

[1]) Amer. Journ. of Science. Vol. VI. 1898, S. 209.
[2]) Chem. Zentralbl. 1904, II, S. 1167.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Boraxperle wird in der Oxydationsflamme bei schwacher Sättigung farblos, bei starker Sättigung gelb, in der Reduktionsflamme grün.

Molybdän = Mo. At.-Gew. = 96·0.

Vorkommen: Molybdänglanz (MoS_2), Wulfenit ($PbMoO_4$). Powellit ($CaMoO_4$). Das Molybdän ist 2-, 3-, 4- und 6wertig und bildet folgende Oxyde:

MoO, Mo_2O_3, MoO_2 und MoO_3.

Die drei ersten sind Basenanhydride, das MoO_3 ein ausgesprochenes Säureanhydrid, das eine weiße, in der Hitze gelbliche Masse darstellt, die schmelzbar und nur bei sehr hoher Hitze flüchtig ist. An den kälteren Teilen des Tiegels setzen sich farblose, durchsichtige, dünne, rhombische Blättchen von MoO_3 ab. In Wasser ist das MoO_3 sehr wenig löslich, dagegen leicht in Alkalien und Ammoniak. Die von dem Anhydrid MoO_3 sich ableitende Molybdänsäure H_2MoO_4 stellt eine feste Masse dar, die leicht erhalten werden kann durch Ansäuern eines Alkalimolybdats und sich im Überschuß der Säure löst (Unterschied von Wolframsäure). Das wichtigste Molybdat des Handels ist das saure Ammonmolybdat von der Formel: $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Ammonmolybdat.

Die Alkalimolybdate sind löslich in Wasser, die übrigen meist nicht, dagegen lösen sie sich in Säuren.

1. **Verdünnte Säuren** fällen aus konzentrierten Alkalimolybdatlösungen weiße H_2MoO_4, löslich im Überschuß.

Konzentrierte Schwefelsäure.

Verdampft man eine Spur einer Molybdänverbindung mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale fast zur Trockene und läßt erkalten, so färbt sich die erstarrende Masse intensiv blau. Sehr empfindlich.

2. **H_2S** färbt saure Molybdatlösungen zuerst blau, fällt aber nach und nach braunes Molybdäntrisulfid MoS_3, welches in Schwefelammonium mit brauner Farbe löslich und daraus durch Säuren wieder fällbar ist.

Durch Glühen an der Luft oder durch Behandeln mit konzenrierter Schwefelsäure geht das Molybdänsulfid in Molybdäntrioxyd, bzw. Molybdänsäure über.

3. **Zink.** Versetzt man eine mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerte Molybdatlösung mit Zink, so färbt sich die Lösung zuerst blau, dann grün und schließlich braun. Ähnlich wirken andere Reduktionsmittel wie $SnCl_2$, $Hg_2(NO_3)_2$ etc.

4. **KCNS** erzeugt in sauren Molybdatlösungen keine Veränderung, versetzt man aber die Lösung mit Zink oder $SnCl_2$, so entsteht eine blutrote Färbung (Molybdänrhodanid), auch bei Gegenwart von Phosphorsäure (Unterschied von Eisen). Durch Ausschütteln mit Äther geht das Molybdänrhodanid in den Äther über.

5. **Natriumphosphat.** Versetzt man eine stark mit Salpetersäure angesäuerte Molybdatlösung mit wenigen Tropfen Natriumphosphatlösung, so bildet sich in der Kälte schon nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen ein gelber kristallinischer Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat (vgl. Phosphorsäure, Seite 318). Auch durch Arsensäure entsteht eine ähnliche Fällung (vgl. Seite 184).

6. **Merkuronitrat** fällt aus neutralen Lösungen weißes Merkuromolybdat, löslich in Salpetersäure.

7. **Bleiacetat** fällt weißes Bleimolybdat, löslich in Salpetersäure.

8. **Ferrocyankalium** erzeugt eine rotbraune Fällung. Sehr empfindlich.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alkalimolybdate (mit oder ohne Soda) geben, auf der Kohle erhitzt, graues Metall und einen weißen Beschlag von MoO_3.

Boraxperle: Alle Molybdänverbindungen geben in der Oxydationsflamme mit Borax in der Hitze eine gelbe, in der Kälte eine farblose Perle; in der Reduktionsflamme wird die Perle dunkelbraun und bei Anwesenheit von viel MoO_3 trüb.

Wolfram = W. At.-Gew. = 184.

Vorkommen: Das Wolfram findet sich nicht sehr häufig in der Natur, doch sind eine Menge sehr gut kristallisierender Wolframmineralien bekannt, wie z. B. die tetragonalen Mineralien der Scheelitgruppe.

Scheelit ($CaWO_4$), Cuproscheelit ($[CaCu]WO_4$), Reinit ($FeWO_4$), Stolzit ($PbWO_4$). Diese Mineralien kristallisieren im quadratischen System und bilden mit dem Powellit ($CaMoO_4$) und Wulfenit ($PbMoO_4$) eine interessante isomorphe Gruppe. Eine weitere interessante Gruppe monosymmetrisch kristallisierender Wolframate besteht aus dem Hübnerit ($MnWO_4$), dem **Wolframit**

($[MnFe]WO_4$) und dem Ferberit ($FeWO_4$). Das wichtigste Wolframmineral ist der Wolframit, der meist kleine Mengen Kiesel-, Tantal- und Niobsäure enthält. Das Wolfram bildet zwei Oxyde: WO_2 und WO_3.

Das WO_2 stellt ein braunes Pulver dar, das leicht durch Reduktion von WO_3 im Wasserstoffstrom bei dunkler Rotglut erhalten werden kann. Es ist pyrophorisch und muß im Wasserstoffstrome abgekühlt werden, ehe es der Luft ausgesetzt werden darf. Durch starkes Glühen im Wasserstoffstrome wird das WO_2 zu grauem Metall reduziert, das luftbeständig ist. Dieses Verhalten ist wichtig für die quantitative Bestimmung des Wolframs.

Das WO_3 ist ein Säureanhydrid und wird erhalten durch Glühen der Wolframsäure, des Ammonium- und Merkurowolframates, ferner durch Oxydation des Wolframdioxyds durch Glühen an der Luft.

Wolframtrioxyd ist ein kanariengelbes Pulver, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich und nur wenig löslich in konzentrierter Salzsäure und Flußsäure. Sehr leicht löst es sich beim Erwärmen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd, auch in Ammoniak, aber bei weitem nicht so leicht wie in Alkalihydroxyden. Am leichtesten bringt man es in Lösung durch Schmelzen mit Natriumkarbonat, wobei es unter Kohlensäureentwicklung in Natriumwolframat übergeht:

$$WO_3 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CO_2.$$

Durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat wird es in Kaliumwolframat verwandelt:

$$WO_3 + K_2S_2O_7 = K_2WO_4 + 2\,SO_3.$$

Behandelt man die Schmelze mit Wasser, so geht in der Regel gar kein Wolfram in Lösung, weil die Schmelze neben dem Kaliumwolframat stets überschüssiges Kaliumpyrosulfat enthält, welches beim Behandeln mit Wasser das Wolframat, unter Abscheidung von in Wasser und Säuren unlöslicher Wolframsäure zersetzt:

$$K_2WO_4 + K_2S_2O_7 + H_2O = 2\,K_2SO_4 + H_2WO_4.$$

In den Fällen, in denen die Schmelze nicht genügend überschüssiges Kaliumpyrosulfat enthält, um obige Zersetzung herbeizuführen, wird beim Behandeln der Schmelze mit Wasser Wolfram gelöst, aber nie quantitativ. Fügt man dem Wasser etwas Schwefelsäure bei, so wird kein Wolfram gelöst. Durch dieses Verhalten läßt sich Wolfram vom Titan trennen. Setzt man aber dem Wasser Ammonkarbonat zu, so geht alle Wolframsäure in Lösung. Trennung von Kieselsäure.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumwolframat.

1. **Mineralsäuren** (HCl, HNO_3, H_2SO_4) erzeugen in der Kälte eine weiße amorphe Fällung von wasserhaltiger Wolframsäure $\mathbf{H_2WO_4 + H_2O}$.[1]) Durch Kochen der Lösung entsteht die gelbe wasserfreie Säure H_2WO_4, die in verdünnten Säuren unlöslich, in konzentrierter HCl beträchtlich löslich ist.

Das Auswaschen der Wolframsäure muß stets mit säure- oder salzhaltigem Wasser geschehen, weil die Wolframsäure mit reinem Wasser Pseudolösungen gibt, wodurch man ein trübes Filtrat erhält (vergl. Seite 76, sub 1, und Seite 170, 6).

Phosphorsäure verhält sich den Alkaliwolframaten gegenüber anders wie die übrigen Mineralsäuren; sie erzeugt eine weiße Fällung, die im Überschuß der Phosphorsäure löslich ist, weil sie mit dem Alkaliwolframat leicht lösliche Salze der komplexen Phosphorwolframsäure bildet, z. B. $OP(WO_3)_{12}(ONa)_3$.

Kocht man Wolframsäure mit Alkaliwolframat, so geht sie allmählich in Lösung unter Bildung von Alkalimetawolframat:

$$Na_2WO_4 + 3\,WO_3 = Na_2W_4O_{13}.$$

Mineralsäuren erzeugen in Lösungen der Metawolframate keine Fällung. Kocht man aber die Lösung anhaltend mit überschüssiger Säure, so geht die lösliche Metawolframsäure nach und nach in die gewöhnliche Wolframsäure über, die dann ausfällt:

$$H_2W_4O_{13} + 3\,H_2O = 4\,H_2WO_4.$$

2. $\mathbf{H_2S}$ erzeugt in saurer Lösung keine Fällung.

3. $\mathbf{(NH_4)_2S}$ erzeugt in Alkaliwolframaten keine Fällung; säuert man aber die Lösung an, so fällt hellbraunes Wolframtrisulfid WS_3, mit Wasser Pseudolösungen liefernd, in Salzlösungen ganz unlöslich. In $(NH_4)_2S$ löst sich das WS_3 wieder leicht auf.

4. **Reduktionsmittel.** Versetzt man die Lösung eines Alkaliwolframats mit HCl und Zink, so wird die durch die Salzsäure gefällte Wolframsäure bald prächtig blau gefärbt. Die blaue Farbe rührt von der Bildung des Zwischenoxyds, W_2O_5, her.

$\mathbf{SnCl_2}$ erzeugt zuerst eine gelbe Fällung, fügt man HCl hinzu und erwärmt, so wird die Fällung sehr schön blau. Dies ist eine der empfindlichsten Reaktionen auf Wolframsäure.

[1]) Gegenwart von Weinsäure verhindert die Fällung.

5. **Merkuronitrat** fällt aus neutraler Lösung weißes Merkurowolframat.

6. **Bleiacetat** fällt aus neutraler Lösung weißes Bleiwolframat.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme farblos, in der Reduktionsflamme blau und wird auf Zusatz von wenig $FeSO_4$ blutrot.

Selen = Se. At.-Gew. = 79·2.

Sp. Gew. = 4·28—4·5. F. P. = 200° C.

Vorkommen: Obwohl das Selen ziemlich verbreitet in der Natur vorkommt, so findet es sich doch nur in kleinen Mengen, hauptsächlich als isomorpher Vertreter des Schwefels in den Sulfiden des Bleies, Kupfers, Silbers und Quecksilbers, als Clausthalit (PbSe), Berzelianit ($[Cu, Ag, Tl]_2Se$), Naumannit ($[Ag_2, Pb]Se$), Tiemannit (HgSe), Lerbachit ($[Pb, Hg]Se$), Onofrit ($Hg[SeS]$), Eukairit ($[Ag, Cu]_2Se$). Ferner findet es sich in sehr kleinen Mengen in manchen Pyriten und Kupferkiesen und gerade diese äußerst selenarmen Mineralien liefern fast alles Selen des Handels. Durch Rösten dieser Erze geht bei der Schwefelsäurereaktion fast alles Selen in die Bleikammer über und setzt sich dort als Schlamm ab, aus welchem das Selen durch Extraktion mit Cyankaliumlösung und Fällung mit Säure gewonnen wird.

$$KCN + Se = KCNSe \text{ und } KCNSe + HCl = KCl + HCN + Se.$$

Das Selen existiert, wie der Schwefel, in zwei allotropischen Modifikationen. Die in Schwefelkohlenstoff lösliche Modifikation erhält man durch Reduktion der selenigen Säure in der Kälte mit Schwefeldioxyd etc. als ziegelrotes Pulver. Durch längeres Erhitzen des roten Selens in heißem Wasser geht es in die schwarze, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modifikation über.

Beim Erhitzen an der Luft brennt Selen mit bläulicher Flamme, unter Verbreitung eines Geruches nach faulem Rettich, zu Selendioxyd SeO_2, einem weißen, kristallinischen Körper, der im Sauerstoffstrome sublimiert werden kann. Das Selen bildet ein Oxyd: SeO_2, das Selenigesäureanhydrid und zwei Säuren: Die selenige Säure H_2SeO_3 und die Selensäure H_2SeO_4.

Die selenige Säure H_2SeO_3 wird durch Oxydation von Selen mit Salpetersäure in Form von langen farblosen Nadeln, die leicht in Wasser löslich sind, erhalten; auch durch Lösen von SeO_2 in

Wasser. An der Luft geht die selenige Säure nicht in die höhere Oxydationsstufe über wie die schweflige Säure, sondern wird zu Selen reduziert (durch Staub etc.), das sich als rotes Pulver absetzt. Die selenige Säure ist zweibasisch und bildet neutrale und saure Salze.

Von den neutralen Salzen sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, die sauren Salze aber alle.

Die Selensäure H_2SeO_4 erhält man in Lösung, indem man Chlor durch Wasser leitet, in dem Selen suspendiert oder selenige Säure gelöst ist:

$$Se + 3\,Cl_2 + 4\,H_2O = H_2SeO_4 + 6\,HCl$$

Durch Schmelzen von Selen mit Soda und Salpeter erhält man Natriumseleniat.

Die Selensäure ist eine zweibasische Säure, die sich wie ein Superoxyd verhält und durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reduziert wird:

$$H_2SeO_4 + 2\,HCl = H_2O + H_2SeO_3 + Cl_2.$$

Reaktionen auf nassem Wege.

A. Selenige Säure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumselenit oder seleniger Säure.

1. **H_2S** erzeugt in mit Salzsäure angesäuerten Selenitlösungen oder in wässeriger seleniger Säure eine zitronengelbe Fällung, bestehend aus einem Gemisch von Selen und Schwefel:

$$H_2SeO_3 + 2\,H_2S = 3\,H_2O + \underbrace{Se + S_2}$$

das in $(NH_4)_2S$ leicht löslich ist.

2. **Reduktionsmittel** SO_2, $SnCl_2$, $FeSO_4$, Zn, Fe, HJ[1]), Hydrazinsulfat[2]) (N_2H_4, H_2SO_4), Hydroxylaminchlorhydrat[3]) (NH_3OH, HCl) reduzieren die selenige Säure in salzsaurer Lösung zu rotem Selen, das, bei längerem Erhitzen der Lösung, schwarz wird. **H_3PO_3** fällt nur aus konzentrierter heißer Lösung, nicht aus verdünnter, kalter HCl-Lösung, metallisches Selen.

3. **$BaCl_2$** erzeugt in neutralen Selenitlösungen eine weiße Fällung von Baryumselenit $BaSeO_3$, löslich in verdünnten Säuren.

4. **$CuSO_4$** erzeugt eine grünblaue kristallinische Fällung (Unterschied von Selensäure).

---

[1]) Peirce, Z. f. anorg. Ch. **12**, S. 409.
[2]) P. Jannasch & Müller, B. B. 1898, S. 2388.
[3]) P. Jannasch & Müller, B. B. 1898, S. 2388.

B. Selensäure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumseleniat K_2SeO_4.

1. **H_2S** erzeugt keine Fällung, kocht man aber die Lösung mit Salzsäure, so wird die Selensäure zu seleniger Säure reduziert, worauf ein zitronengelbes Gemisch von Selen und Schwefel ausfällt.

2. **$BaCl_2$** erzeugt eine weiße Fällung von Baryumseleniat $BaSeO_4$, unlöslich in H_2O und verdünnten Säuren; löslich beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung:

$$BaSeO_4 + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$$

3. **$CuSO_4$** erzeugt keine Fällung.

4. **SO_2** reduziert Selensäure nicht.

Prüfung von Schwefelsäure auf Selen nach Dragendorff.[1])

Man löst etwas Kodeïn in konzentrierter Schwefelsäure und versetzt mit 5—6 Tropfen der auf Selen zu prüfenden Schwefelsäure. Grünfärbung zeigt Selen an. Sehr empfindlich.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Selenverbindungen geben mit Soda gemischt und vor dem Lötrohr auf der Kohle erhitzt den charakteristischen Geruch nach faulem Rettig.

Erhitzt man eine Selenverbindung am Asbestfaden in der oberen Reduktionsflamme des Bunsenbrenners, so wird sie zu Metall reduziert. Hält man unmittelbar oberhalb der Probe ein mit Wasser gefülltes Reagensglas,[2]) so kondensiert sich das Selen als roter Beschlag auf dem Glase. Bringt man nun mehrere Tropfen konzentrierter Schwefelsäure[3]) in ein zweites Reagensglas von solcher Weite, daß das Glas mit dem Selenbeschlag eben hineinpaßt, schiebt das mit dem Selen versehene Reagensglas, nachdem man das Wasser sorgfältig, ohne daß die Außenwandung benetzt wird, entfernt hat, hinein, so löst sich das Selen in der konzentrierten Schwefelsäure[4]) mit grüner Farbe auf und beim Versetzen der Lösung mit etwas Wasser fällt rotes Selen aus (Unterschied von Tellur).

$$\underset{\text{grün.}}{SeSO_3} + H_2O = Se + H_2SO_4$$

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1900, S. 944.

[2]) Vergl. Seite 33.

[3]) Die Schwefelsäure erhitzt man vorher im Platintiegel einige Minuten bis nahe an ihren Siedepunkt, um sie völlig zu entwässern, und läßt sie dann im Exsikkator erkalten.

[4]) In der Kälte langsam, in der Wärme leicht.

Tellur = Te. At.-Gew. = 127·6.

Sp. Gew. = 6·1—6·4. F. P. = 450° C.

Vorkommen: Das Tellur kommt noch spärlicher in der Natur vor als Selen, stets in Form von Telluriden, besonders der edlen Metalle als: Calaverit ($(Au, Ag)Te_2$), Krennerit ($(Au,Ag)Te_2$), Sylvanit ($(Au,Ag)Te_4$), Nagyagit ($Au_2Sb_2Pb_{10}Te_6S_{15}$), Coloradoit ($HgTe$), Tellursilber ($Ag_2Te$), ferner in Spuren in tasmanischen Bleiglanzen und vielen amerikanischen Kupfererzen. Der Emmonsit von Cripple Creek, Colorado, ist ein Ferritellurit mit 70·71% TeO_2 und 22·76% Fe_2O_3.[1]) Das Tellur ist ein blauweißer spröder Körper, der bei 450° schmilzt und im Wasserstoffstrom destilliert werden kann.

Tellur verbrennt an der Luft mit blaugrüner Flamme zu Tellurdioxyd. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und wird durch Salpetersäure zu telluriger Säure oxydiert. Durch Schmelzen mit Cyankalium bei Luftabschluß wird das Tellur in Kaliumtellurid verwandelt:

$$2\,KCN + Te = K_2Te + (CN)_2$$

das sich in Wasser mit kirschroter Farbe leicht löst. Durch Einleiten von Luft in diese Lösung fällt das Tellur als schwarzes Pulver aus (Unterschied von Selen).

$$K_2Te + H_2O + O = 2\,KOH + Te$$

und läßt sich auf diese Weise von Selen trennen. Aus der wässrigen Lösung der Cyankaliumschmelze beider Elemente scheidet man das Tellur durch Einleiten von Luft und aus dem Filtrat das Selen durch Ansäuern mit HCl ab. Das Tellur bildet zwei Oxyde: TeO_2 und TeO_3.

Das Tellurdioxyd oder das Tellurigesäureanhydrid TeO_2 stellt eine weiße Masse dar, die bei mäßiger Hitze zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Das Tellurdioxyd sublimiert nicht (Unterschied von SeO_2). In Wasser ist Tellurdioxyd fast unlöslich, wenig löslich in Ammoniak und verdünnten Säuren, dagegen leicht in konzentrierten Säuren und Kalilauge. In mäßig starker Schwefelsäure löst sich das TeO_2 unter Bildung des basischen Sulfates Te_2O_3, SO_4, in Salpetersäure unter Bildung des basischen Nitrates $Te_2O_3(OH)NO_3$.

Durch Wasser werden diese Verbindungen stark hydrolytisch gespalten unter Abscheidung von unlöslicher telluriger Säure, die bald Wasser abspaltet und das Anhydrid liefert.

Durch Lösen des TeO_2 in Kalilauge erhält man das Kaliumtellurit K_2TeO_3. Nur die Tellurite der Alkalien sind in Wasser löslich.

---

[1]) W. Hillebrand, Am. Journ. Soc. 1904, Vol. XVIII.

Das Tellurtrioxyd oder Tellursäureanhydrid TeO_3 entsteht durch Erhitzen von H_2TeO_4. Es ist ein gelbes Pulver, das beim Kochen mit Wasser letzteres nicht mehr aufnimmt; Salpetersäure löst es nicht und kochende konzentrierte Salzsäure kaum, dagegen wird es durch starke Kalilauge in der Wärme (nicht aber durch Natronlauge) gelöst unter Bildung von Kaliumtellurat K_2TeO_4.

Tellursäure $H_2TeO_4 + 2\,H_2O$, eine sehr schwache Säure,[1]) erhält man durch Oxydation von telluriger Säure mit Chromsäure und Ausfällen mit konzentrierter Salpetersäure als farblose kristallinische Masse. Die so erhaltene Säure ist leicht löslich in Wasser, wird durch konzentrierte Salzsäure unter Chlorentwicklung in tellurige Säure verwandelt. In Kali- und Natronlauge löst sich die Tellursäure leicht unter Bildung von wasserlöslichen Alkalitelluraten, welche in der wässerigen Lösung stark alkalisch reagieren.

Durch mäßiges Erhitzen des Tellursäurehydrates erhält man die wasserfreie Säure H_2TeO_4 als weißes Pulver, das vollständig verschieden ist von der wasserhaltigen Säure. Während diese sich in Wasser und Alkalien leicht löst und durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure vollständig zu telluriger Säure reduziert wird, löst sich die wasserfreie Säure (H_2TeO_4) nicht in Wasser oder kochender Natronlauge und wird nur spurenweise von kochender konzentrierter Salzsäure angegriffen, löst sich dagegen leicht in warmer Kalilauge.

Nur die Tellurate der Alkalien lösen sich in Wasser, die übrigen stellen meist amorphe in Säuren lösliche Niederschläge dar.

Reaktionen auf nassem Wege.

A. Tellurige Säure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumtellurit K_2TeO_3.

1. **H_2S** fällt aus sauren Lösungen braunes **TeS_2**, leicht löslich in $(NH_4)_2S$.

2. **Reduktionsmittel: SO_2** fällt aus verdünnter salzsaurer Lösung alles Tellur (schwarz), auch bei Gegenwart von Weinsäure; dagegen fällt SO_2 aus stark salzsaurer Lösung, auch beim Kochen kein Tellur (Unterschied von Selen). Man verwende 200 *ccm* Salzsäure vom spez. Gew. 1·175 (vergl. Bd. II, 4. Aufl. Seite 209).

$SnCl_2$ und **Zn** fällen aus nicht zu saurer Lösung schwarzes Tellur

[1]) Vergl. Kuno B. Heberlein, Dissert. Seite 105, Basel 1898.

H_3PO_3 fällt Tellur nur aus konzentrierter Lösung, nicht aus kalter verdünnter Lösung.

$FeSO_4$ reduziert weder die tellurige Säure noch die Tellursäure (Unterschied von Selen).

3. **HCl** erzeugt eine weiße Fällung von H_2TeO_3 löslich im Überschuß.

B. Tellursäure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumtellurat K_2TeO_4.

1. **HCl** erzeugt keine Fällung, entwickelt aber beim Kochen Chlor, und beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt tellurige Säure aus.

2. **H_2S** und Reduktionsmittel wirken in der Wärme wie bei H_2TeO_3.

3. **Bleisalze** fällen sehr schwer lösliches Bleitellurat.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Tellurverbindungen geben beim Erhitzen in der oberen Reduktionsflamme metallisches Tellur, das auf der äußeren Bodenfläche eines durch Wasser kaltgehaltenen Reagensglases als schwarzer Anflug aufgefangen, und wie bei Selen angegeben, in ganz konzentrierter Schwefelsäure gelöst werden kann. Die Lösung hat eine karminrote Farbe (Unterschied von Selen) und scheidet auf Wasserzusatz schwarzes Tellur ab.

$$\underset{\text{karminrot.}}{TeSO_3} + H_2O = Te + H_2SO_4$$

Die Platinmetalle.

Platin, Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium und Iridium.

Das Platin ist bereits auf Seite 226 besprochen worden.

Palladium = Pd. At.-Gew. = 106·5.

Sp. Gew. = 11·8. F. P. = 1500° C. [1])

Vorkommen: Die Platinmetalle bilden eine isodimorphe Gruppe, aber nur vom Palladium kennt man beide Formen; die reguläre und die hexagonale (rhomboedrische).

---

[1]) Violle, Compt. rend. 87, S. 981.

a) Die reguläre Reihe:	*b*) die hexagonale Reihe:
Platin (Pt, Fe)	Iridosmium (Sysserskit) (Ir, Os)
Iridium (Ir, Pt)	Osmiridium (Newjanskit) (Ir, Os, Pt, Rh, Ru) oder (Os, Ir, Rh)
Platiniridium (Pt, Ir, Rh)	
Palladium (**Pd**, Pt, Ir)	**Palladium** (**Pd**, Pt, Ir)

Eigenschaften. Das gewalzte, gehämmerte oder gegossene Palladium ist von fast silberweißer Farbe; aus Lösungen gefällt, stellt es ein schwarzes Pulver dar. In feinverteilter Form in Wasser suspendiert, läßt es das Licht mit roter Farbe durch. Das Palladium hat von allen Platinmetallen den niedrigsten Schmelzpunkt, nämlich 1500° C.

An der Luft schwach geglüht, läuft das Palladium blau an (Bildung von Pd_2O), durch stärkeres Erhitzen wird das Oxyd zersetzt.

Verhalten zu Säuren. Während alle anderen Platinmetalle von keiner Säure außer Königswasser angegriffen werden, löst sich das Palladium in verdünnter warmer Salpetersäure (auch in der Kälte, wenn es mit anderen Metallen Cu, Ag etc. legiert ist) mit brauner Farbe $[Pd(NO_3)_2]$.

Feinzerteiltes, gefälltes Palladium löst sich in Salzsäure bei Luftzutritt, ebenso, aber weniger leicht in Schwefelsäure. Kompaktes Metall wird durch diese beiden Säuren nicht angegriffen. Durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat wird es leicht angegriffen unter Bildung von leicht löslichem $PdSO_4$.

Das beste Lösungsmittel ist Königswasser.

Feinzerteiltes Palladium absorbiert fast sein 700faches Volum an Wasserstoff und hat ferner die Eigenschaft, in hohem Maße katalytisch zu wirken. Leitet man Wasserstoff und Sauerstoff (Luft) gemeinschaftlich über feinzerteiltes, schwach erhitztes Palladium, so verbrennt der Wasserstoff zu Wasser und ebenso verbrennt Kohlenmonoxyd quantitativ zu Kohlendioxyd. Methan verbrennt nur beim stärkeren Erhitzen des Palladiums und dann nur höchst unvollständig und kann auf diese Weise von H und CO getrennt werden. (Vergleiche Bd. II, 4. Aufl., S. 574.)

Palladium bildet mit Sauerstoff zwei Oxyde von ausgesprochen basischem Charakter: **PdO** und $\mathbf{PdO_2}$, von welchen sich zwei Salzreihen ableiten, die Pallado- und die Palladireihe, erstere mit zweiwertigem, letztere mit vierwertigem Palladium.

Die Palladoverbindungen sind die beständigeren; die Palladiverbindungen haben stets die Tendenz in Palladoverbindungen überzugehen.

Durch Lösen von fein zerteiltem Palladium in Chlorwasserstoffsäure erhält man Palladiumchlorür (Palladochlorid) $PdCl_2$; leichter noch erhält man diese Verbindung durch Lösen des Metalles

in Königswasser. Die Lösung enthält alsdann ein Gemisch von Pallado- und Palladichlorid. Verdampft man die Lösung zur Trockene, so spaltet das Palladichlorid Chlor ab und geht glatt in Palladochlorid über. Behandelt man den Eindampfrückstand mit Wasser, so erhält man eine Lösung von Palladochlorid. Da Palladichlorid schon beim Eindampfen in Palladochlorid übergeht, so kann es selbstverständlich nicht in warmen Lösungen existieren.

Reaktionen des Palladiums auf nassem Wege.

A. Die Palladoverbindungen.

Man verwende eine Lösung von Palladochlorid $PdCl_2$

1. H_2S fällt aus sauren und neutralen Lösungen schwarzes Palladosulfid PdS, unlöslich in Schwefelammonium, löslich in kochender Chlorwasserstoffsäure und sehr leicht in Königswasser.

2. **KOH** oder **NaOH** fällt braunes basisches Salz, löslich im Überschuß des Fällungsmittels. Säuert man die Lösung mit HCl an, so erzeugt KCl keine Fällung (Unterschied von Platin).

3. Na_2CO_3 fällt braunes Palladohydroxyd $Pd(OH)_2$, löslich im Überschuß, beim Kochen wieder fällbar.

4. NH_4OH erzeugt eine fleischrote Fällung von $[Pd(NH_3)_2Cl_2]_n$,[1]) die sich im Überschuß von Ammoniak leicht zu einer farblosen Flüssigkeit löst (enthaltend Palladodiaminchlorid $Pd(NH_3)_4Cl_2$, aus welcher, beim Ansäuern mit Salzsäure, gelbes, kristallinisches Palladosaminchlorid $Pd(NH_3)_2Cl_2$ fällt.

Das Palladosaminchlorid ist in verdünnter Chlorwasserstoffsäure sehr schwer löslich und dient zur Reindarstellung des Palladiums.

In einer Lösung von Palladonitrat erzeugt Ammoniak keine Fällung, entfärbt aber die braungelbe Lösung unter Bildung von Palladodiaminnitrat $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$.

5. NH_4Cl gibt lösliches komplexes Salz: $[PdCl_4](NH_4)_2$.

6. **KCl** gibt in konzentrierten Lösungen schwerlösliches rotbraunes $[PdCl_4]K_2$ (reguläre Oktaeder).

7. **HJ** oder **KJ** erzeugen sogar in sehr verdünnten Lösungen eine schwarze Fällung von Palladojodid PdJ_2 unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und HJ, löslich in KJ und NH_3. (Diese

[1]) Diese Verbindung ist nicht identisch, sondern isomer mit Palladosaminchlorid und wird häufig formuliert $[PdCl_2, Pd(NH_3)_4Cl_2]$.

und die folgende Reaktion sind die charakteristischsten für Palladium.)

8. **$Hg(CN)_2$** erzeugt eine gelblichweiße, gelatinöse Fällung von Palladocyanid $Pd(CN)_2$, schwer löslich in HCl, leicht löslich in KCN und NH_3.

Beim Glühen hinterbleibt schwammiges Metall.

9. **Reduktionsmittel.** H_2SO_3, Ameisensäure $\begin{pmatrix} H \\ | \\ COOH \end{pmatrix}$, Zink, Eisen, ebenso $FeSO_4$, Cu_2Cl_2,[1]) Alkohol und CO[2]) reduzieren Palladiumsalze zu Metall.

Zinnchlorür erzeugt bei Anwesenheit von HCl, zuerst eine rote, dann braune und endlich grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser bräunlichrot wird; bei Abwesenheit von Säure fällt $SnCl_2$ schwarzes Metall zum Teil aus, die überstehende Lösung ist grün gefärbt.

B. Palladiverbindungen

geben dieselben Reaktionen wie die Palladoverbindungen, weil sie leicht in diese übergehen. Der Hauptunterschied liegt in der Unlöslichkeit des Ammoniumsalzes der Palladichlorwasserstoffsäure. Schüttelt man nämlich eine konzentrierte Lösung von Palladochlorid in der Kälte mit Chlorwasser und versetzt mit Chlorammonium, so entsteht bald ein roter kristallinischer Niederschlag von $[PdCl_6](NH_4)_2$.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Glühen werden alle Palladiumverbindungen zerstört unter Abscheidung von Metall, das, in Salpetersäure oder Königswasser gelöst, leicht durch obige Reaktionen erkannt werden kann.

Rhodium = Rh.; At.-Gew. = 103·0.

Sp. Gew. = 12·6. F. P. = 2000° C.

Eigenschaften: Das Rhodium besitzt die Farbe und den Glanz des Aluminiums; es ist schwerer schmelzbar als Platin, sein

---

[1]) Bei Gegenwart von sehr viel NaCl oder HCl tritt keine Reduktion ein.

[2]) Dadurch, daß Palladiumchlorür durch CO zu Palladium reduziert wird ($PdCl_2 + CO + H_2O = 2\,HCl + CO_2 + Pd$) besitzen wir ein sehr wertvolles Mittel, um kleine Mengen CO in Gasgemengen nachzuweisen, so z. B. in der Luft. Zu diesem Zwecke saugt man die zu untersuchende Luft vermittelst eines fein ausgezogenen Glasröhrchens durch 10 *ccm* einer Lösung, welche 1 *mgr* $PdCl_2$ enthält und mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt ist. Bei Anwesenheit von CO scheidet sich schwarzes Palladium aus und die Lösung wird nach und nach entfärbt. (Vergl. Potain und Drouin, Compt. rend. 126, S. 938.)

Schmelzpunkt liegt bei 2000° C; beim Erkalten spratzt es und läuft blau an, indem es oxydiert wird. Die Löslichkeit des Rhodiums hängt ganz und gar von der Feinheit der Verteilung des Metalls ab.

Das aus der Lösung des Chlorids mittels Ameisensäure oder anderen Reduktionsmitteln, bei Temperaturen bis zu 100° C abgeschiedene, äußerst feinzerteilte Metall (Rhodiumschwarz), löst sich sehr leicht in kochender konzentrierter Schwefelsäure und noch leichter in Königswasser. Wird aber das feinzerteilte Rhodium stark geglüht, so ist es in Königswasser fast unlöslich und ebenso das kompakte reine Metall.

Ist das Rhodium mit großen Mengen anderer Metalle legiert, z. B. mit Blei, Zink, Wismut, Kupfer etc., so erhält man es beim Behandeln der Legierung mit Säuren in feinzerteiltem und daher in Königswasser löslichem Zustande. Auch wenn es mit viel Platin oder Palladium legiert ist, löst sich sehr viel Rhodium in Königswasser, wenn aber viel Rhodium mit wenig Platin legiert ist, so bleibt, beim Behandeln der Legierung mit Königswasser, sehr viel Rhodium und auch beträchtliche Mengen Platin ungelöst.

Durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat läßt sich das Rhodium aufschließen; es bildet sich hiebei Kaliumrhodiumsulfat, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst und auf Zusatz von HCl rot färbt.

Das Rhodium bildet drei Oxyde: RhO, Rh_2O_3 und RhO_2, die einen ausgesprochen basischen Charakter besitzen. Nur das Sesquioxyd (Rh_2O_3) liefert Salze, [1]) wovon das Natriumrhodiumchlorid für den Analytiker das wichtigste ist, weil das Rhodium in dieser Form sich am leichtesten in Lösung bringen läßt. Man stellt das Salz wie folgt dar: Das feinzerteilte Metall wird mit zwei Teilen trockenen Kochsalzes innig gemengt und in einem Porzellanschiffchen schwach im feuchten Chlorstrom geglüht. Das sich hiebei bildende Salz hat die Zusammensetzung $[RhCl_6]Na_3$ und ist in Wasser löslich (45 Teile Wasser lösen 1 Teil Salz). Aus der Lösung scheiden sich große, stark glänzende, tiefrote, ins schwärzliche spielende asymmetrische Prismen ($[RhCl_6]Na_3 + 9\,H_2O$) aus.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung des Natriumrhodiumchlorids.

1. H_2S fällt bei längerer Einwirkung in der Kälte, rascher in der Hitze braunes Rhodiumsulfid Rh_2S_3, unlöslich in $(NH_4)_2S$, löslich in kochender Salpetersäure.

[1]) Ein Natriumrhodiumsulfit: 4 $Rh(SO_3)$, 6 $Na_2SO_3 + 9\,H_2O$ ist von Bunsen dargestellt worden.

2. **KOH** und **NaOH** erzeugen anfänglich keine Fällung; nach längerem Stehen entsteht eine gelbe Fällung von **Rhodiumhydroxyd** $[Rh(OH_3) + H_2O]$, löslich im Überschuß; beim Kochen fällt schwarzbraunes $Rh(OH)_3$ aus.

Wendet man eine Lösung von Kaliumrhodiumsulfat an, so erzeugt KOH sofort die gelbe Fällung.

Versetzt man eine Rhodiumchloridlösung mit KOH, so entsteht anfangs keine Fällung, aber auf Zusatz von Alkohol fällt schwarzbraunes Rhodiumhydroxyd aus.

3. **NH_4OH** erzeugt nach einiger Zeit in konzentrierter Lösung eine in Salzsäure lösliche gelbe Fällung von Chlorpurpureorhodiumchlorid $[Rh(NH_3)_5Cl_3]$.

4. **KNO_2** gibt beim Erwärmen mit Natriumrhodiumchlorid eine in Wasser schwerlösliche orangegelbe Fällung $[Rh(NO_2)_6K_3]$, löslich in HCl.

5. Reduktionsmittel. Ameisensäure bei Gegenwart von Ammonacetat fällt schwarzes Metall; ebenso Zink bei Gegenwart von Säuren.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Rhodiumverbindungen werden durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, ebenso durch Erhitzen mit Soda vor dem Lötrohr zu Metall reduziert, welches durch seine Unlöslichkeit in Königswasser, die Aufschließbarkeit durch Kaliumpyrosulfat und die Fällbarkeit des braunen Hydroxyds auf Zusatz von KOH und Alkohol leicht erkannt werden kann.

Osmium = Os. At.-Gew. = 191.

Spez. Gew. = 21·3—22·477. F. P. ca. 2500° C.

Das Osmium und das nächst folgende Metall Ruthenium unterscheiden sich wesentlich von den übrigen Platinmetallen dadurch, daß sie flüchtige Oxyde bilden.

Eigenschaften des Osmiums. Das Osmium in kompaktem Zustande besitzt eine blauweiße Farbe etwa wie Zink und ist der schwerste aller Körper. Durch Erhitzen im elektrischen Ofen kann es geschmolzen werden.[1]) Sehr fein zerteiltes Osmium oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft,[2]) entzündet sich bei ca. 400° und verbrennt rasch unter Bildung des bei 100°

[1]) F. Mylius & R. Dietz B. B. 1898, S. 3187.

[2]) Schon bei 200° C findet eine merkliche Oxydationstatt (vergl. Ot. Sulc, Zeitschrift für anorganische Chemie, Bd. XIX, S. 332).

flüchtigen Osmiumtetroxyds OsO_4. Je dichter das Metall, desto höher muß es erhitzt werden, um sich zu oxydieren.

Verhalten gegen Säuren: In kompaktem Zustande ist das Osmium in allen Säuren unlöslich, feinzerteilt, wie es erhalten wird durch Fällung aus seinen Lösungen oder durch Behandeln einer Legierung des Metalles mit Zink, mit HCl, wird es von HNO_3, leichter von Königswasser, am leichtesten von rauchender Salpetersäure gelöst, unter Bildung von Osmiumtetroxyd, welches durch Destillation leicht aus der Lösung vertrieben werden kann.

Kompaktes Osmium bringt man in Lösung durch Schmelzen mit NaOH und KNO_3 oder $KClO_3$; die Schmelze enthält ein Salz der Überosmiumsäure (OsO_4).

Das Osmium bildet fünf Sauerstoffverbindungen:

OsO Osmiumoxydul Grauschwarz, in Säuren unlöslich.	**Os_2O_3** Osmiumsesquioxyd Schwarz, in Säuren unlöslich.	**OsO_2** Osmiumoxyd Schwarzgrau, in Säuren unlöslich.
[OsO_3] Osmiumsäure Oxyd nicht bekannt, nur Derivate desselben.		**OsO_4** Überosmiumsäure Farblose Nadeln, löslich in Wasser.

Das Osmiumtetroxyd (Überosmiumsäureanhydrid) OsO_4, für den Analytiker das wichtigste, entsteht durch Oxydation des Metalles an der Luft, durch Lösen des feinzerteilten Metalles in rauchender Salpetersäure und Königswasser oder durch Behandeln der Schmelze des Metalles in NaOH und KNO_3 oder $KClO_3$ mit Salpetersäure und Destillation. Das Osmiumtetroxyd stellt eine farblose kristallinische Masse dar, die bei mäßiger Temperatur sublimiert und schmilzt und bei 100° unter Bildung von farblosem Dampf siedet. Der Dampf riecht nach Chlor, greift die Schleimhäute stark an und ist giftig.

Die Chlorverbindungen des Osmiums können nur auf trockenem Wege gewonnen werden. Bekannt sind $OsCl_2$, $OsCl_3$, $OsCl_4$. Das Kaliumsalz der hypothetischen Osmiumchlorwasserstoffsäure $[OsCl_6]H_2$ bildet dunkelrote Oktaeder, löslich in Wasser; beim Kochen der Lösung zersetzt sich das Salz. Durch Erhitzen von feinzerteiltem Osmium mit KCl im Chlorstrom bildet sich $[OsCl_6]K_2$, löslich in kaltem Wasser mit roter Farbe.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung des $[OsCl_6]K_2$.

1. Versetzt man die Lösung des Osmiumchlorids mit verdünnter Salpetersäure, destilliert das Gemisch aus einer kleinen Retorte und

fängt die Dämpfe in Natronlauge auf, so färbt sich diese gelb infolge der Bildung von Kaliumosmiat. Durch Ansäuern dieser Lösung wird Osmiumtetroxyd, erkennbar an dem durchdringenden Geruch, in Freiheit gesetzt. Versetzt man die saure Lösung mit wenig Natriumthiosulfat und erwärmt, so entsteht ein brauner Niederschlag von Osmiumsulfid.

2. H_2S fällt braunschwarzes Osmiumsulfid, unlöslich in Schwefelammonium.

3. **KOH**, **NH_4OH** oder **K_2CO_3** fällen rotbraunes Osmiumhydroxyd $Os(OH)_4$.

4. **Reduktionsmittel.** Erhitzt man die Lösung des Chlorides mit Gerbsäure oder Alkohol, nach Zusatz von HCl, so färbt sie sich dunkelblau, indem Osmiumdichlorid ($OsCl_2$) entsteht; **KJ** färbt die Lösung tief purpurrot.

5. **Indigo** wird von Lösungen, welche OsO_4 enthalten, entfärbt. Ferrosulfat fällt schwarzes Osmiumdioxyd: Zinnchlorür erzeugt eine braune Fällung, löslich in HCl zu einer braunen Flüssigkeit.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Osmiumverbindungen liefern beim Glühen im Wasserstoffstrome metallisches Osmium.

Ruthenium = Ru. At.-Gew. = 101·7.

Spez. Gew. = 12·261, kristallisiert; 11·0 geschmolzen.
F. P. oberhalb 1950° C.

Eigenschaften: Das Ruthenium stellt ein dunkelgraues bis schwarzes Pulver dar oder glänzende poröse Stücke; es ist spröde, läßt sich pulverisieren und kann im Knallgasgebläse geschmolzen werden.

Beim Schmelzen oxydiert sich ein Teil des Rutheniums unter Bildung von Ruthentetroxyd, einer flüchtigen Substanz, die einen penetranten, an OsO_4 erinnernden Geruch besitzt. Das geschmolzene Metall spratzt beim Abkühlen.

Verhalten zu Säuren: In Säuren, auch in Königswasser, ist das Metall sehr wenig, ja fast unlöslich. Beim Schmelzen mit KOH und KNO_3 oder $KClO_3$ wird es zu Kaliumruthenat K_2RuO_4 oxydiert.

Durch Erhitzen mit NaCl im Chlorstrom bei schwacher Glühhitze entsteht wasserlösliches $[RuCl_6]K_2$. Die schwarzgrüne Schmelze löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe; die Lösung färbt die Haut schwarz. Durch Schmelzen mit $K_2S_2O_7$ wird das Ruthenium nicht angegriffen.

Das Ruthenium bildet folgende Oxyde:

$$RuO,\ Ru_2O_3,\ RuO_2,\ [RuO_3],\ [Ru_2O_7],\ \mathbf{RuO_4}.$$

Das wichtigste dieser Oxyde ist das $\mathbf{RuO_4}$.

Es entsteht:

a) Durch Rösten des Metalles oder seines Dioxydes bei mehr als 1000°, während Osmium schon bei 400° flüchtiges Tetroxyd liefert.

b) Durch Schmelzen des Metalles mit KOH und Salpeter im Silbertiegel, Lösen der Schmelze in Wasser, Sättigen mit Chlorgas in der Kälte und Destillieren (aus einer Retorte).

$$KRuO_4 + Cl = KCl + RuO_4$$

c) Durch Behandeln der Lösung des Kaliumruthenchlorides mit KOH und Chlor und nachherige Destillation.

d) Durch Destillation des Kaliumruthenchlorides mit $KClO_3$ und HCl.

Durch Destillation von verdünnten Lösungen, nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure, entsteht kein RuO_4 (Unterschied von Osmium).

Das Ruthentetroxyd bildet goldgelbe, glänzende, rhombische Nadeln, welche sehr flüchtig sind und dabei einen charakteristischen Geruch verbreiten; es siedet bei 100° und ist nur wenig in Wasser löslich.

Durch Alkohol und HCl wird es zu braungelbem Ruthentrichlorid $RuCl_3$ (Ruthensesquichlorid Ru_2Cl_6) reduziert. Macht man diese Lösung ammoniakalisch, versetzt mit Natriumthiosulfat und erwärmt, so entsteht eine intensiv rotviolette Färbung (sehr empfindliche und charakteristische Reaktion).

Versetzt man eine Lösung von Kaliumruthenat K_2RuO_4 mit Salpetersäure, so fällt schwarzes $Ru(OH)_3$, das mit Salzsäure eine orangegelbe Lösung gibt, die $RuCl_3$ (Rutheniumsesquichlorid) enthält.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von $\mathbf{RuCl_3}$.

1. $\mathbf{H_2S}$ erzeugt anfangs keine Fällung, nach einiger Zeit färbt sich die Lösung lasurblau, und es schlägt sich braunes Ruthensulfid nieder (sehr empfindlich und charakteristisch).

2. $\mathbf{(NH_4)_2S}$ fällt braunschwarzes Sulfid, schwer löslich in $(NH_4)_2S$.

3. **KOH** und **NaOH** fällen schwarzes Ruthenhydroxyd $\mathbf{Ru(OH)_3}$, löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

4. **KCNS** erzeugt in Abwesenheit anderer Platinmetalle, allmählich eine rote bis purpurrote und beim Erhitzen schön violette Färbung (sehr charakteristisch).

5. **KNO_2** färbt die Lösung orangegelb, unter Bildung von $[Ru(NO_2)_6]K_3$, das auf Zusatz von wenig farblosem $(NH_4)_2S$ prächtig dunkelrot wird; auf Zusatz von mehr $(NH_4)_2S$ fällt braunes Ruthensulfid.

6. **Zink** färbt die Lösung des Chlorids zuerst lasurblau und schlägt später, unter Entfärbung der Lösung, schwarzes Metall nieder.

7. **Hydroxylamin** reduziert Ruthentetrachlorid zu Ruthentrichlorid (Unterschied von Platin).

Iridium = Ir. At.-Gew. = 193.

Spez. Gew. = 22·4. F. P. 2500° C.

Eigenschaften: Das durch Glühen von Iridiumammoniumchlorid erhaltene Metall bildet eine graue schwammige Masse, kaum löslich in Königswasser.

Nach sehr starkem Glühen ist das Metall in Königswasser so gut wie unlöslich.

Am leichtesten löst sich das durch Fällung mittels Ameisensäure gewonnene, sehr fein zerteilte Metall oder das mit anderen Metallen (Au, Ag) legierte Iridium. Schmelzendes Kaliumpyrosulfat oxydiert es, löst es aber nicht auf (Unterschied von Rhodium). Mit NaOH und KNO_3 im Silbertiegel geschmolzen, wird es oxydiert, aber die Verbindung Ir_2O_3 mit Natron löst sich nur zum Teil in Wasser. Erwärmt man sie aber mit Königswasser, so löst sie sich mit schwarzroter Farbe zu $[IrCl_6]Na_2$.

Durch Erhitzen des Metalles mit NaCl im Chlorstrom erhält man leicht $[IrCl_6]Na_2$.

Das Iridium bildet folgende Oxyde:

Ir_2O_3 ? blauschwarz	IrO_2 metallglänzende Nadeln

und das Hydrat $Ir(OH)_4$ indigoblaues Pulver.

Charakteristisch für das Iridium ist die dunkle Farbe der Chloride:

$IrCl_3$ [1]) dunkelgrün und braun	$IrCl_4$ schwarz

[1]) Nach W. Palmaer, Zeitschr. f. anorg. Chemie 10 (1895) S. 322—326 kommen das $IrCl_3$ und dessen Doppelsalze, ähnlich wie die Chromisalze in zwei Modifikationen vor: dunkelgrüne und braune.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von $[IrCl_6]Na_3$.

1. **H_2S** entfärbt zuerst die Lösung unter Reduktion des Iridiumtetrachlorides zu Iridiumtrichlorid unter Abscheidung von Schwefel; später fällt braunes Ir_2S_3, leicht löslich in $(NH_4)_2S$.

2. **$(NH_4)_2S$** erzeugt keine Fällung.

3. **NaOH**, der Lösung im Überschuß zugesetzt, bewirkt ein Umschlagen der Farbe von dunkel schwarzrot in grün; erhitzt man die Lösung, so färbt sie sich bald rötlich und schließlich lasurblau.

$$2\,IrCl_4 + 2\,NaOH = 2\,IrCl_3 + NaCl + H_2O + NaOCl$$

Säuert man diese Lösung mit HCl an, nach Zusatz von wenig Alkohol[1]) und versetzt mit Chlorkalium, so wird kein Iridium ausgefällt, weil das entstehende $[IrCl_6]K_3$ in Wasser und Chlorkaliumlösung leicht löslich ist (Unterschied von Platin).

4. **KCl** fällt schwarzbraunes Kaliumiridichlorid: $K_2[IrCl_6]$, unlöslich in KCl und Alkohol, schwerlöslich in Wasser.

5. **$(NH_4)Cl$** fällt dunkelrotes Ammoniumiridichlorid, $(NH_4)_2[IrCl_6]$, unlöslich in einer gesättigten Lösung von NH_4Cl.

6. **Reduktionsmittel** bewirken meist eine Grünfärbung der Lösung, indem das Tetrachlorid zu Trichlorid reduziert wird, oder die Lösung wird entfärbt unter Abscheidung von schwarzem, feinzerteiltem Metall.

So bewirkt KNO_2 in der Wärme eine olivengrüne Färbung:

$$IrCl_4 + KNO_2 = IrCl_3 + KCl + NO_2$$

Kocht man die Lösung einige Zeit mit überschüssigem KNO_2, so wird sie gelb und scheidet bald einen Teil des Iridiums als gelblichweißen, in kalter Salzsäure und kochendem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag ab von der Zusammensetzung:

$$3\,K_3[Ir(NO_2)_6],\ K_3[IrCl_6].$$

Oxalsäure, Ferrosulfat, Zinnchlorür und Hydroxylamin reduzieren das Tetrachlorid zu Trichlorid. Zink reduziert es zu Metall und ebenso Ameisensäure in der Hitze bei Gegenwart von Ammonacetat. Anwesenheit von viel Mineralsäure verzögert die Reduktion.

---

[1]) Der Alkohol dient zur Reduktion des NaOCl zu NaCl.

7. **Chlor.** Leitet man Chlor bei Zimmertemperatur in eine verdünnte Iridiumtetralösung, so färbt sich diese nach W. Palmaer[1]) rotviolett; nach einiger Zeit verschwindet die rote Farbe und die Lösung wird braun. Dieselbe rote Farbe hat auch Förster[2]) an einer Iridiumanode in Schwefelsäure beobachtet. Nach W. Palmaer rührt die rote Farbe von der Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Iridiums als IrO_2.

Reaktion auf trockenem Wege.

Mit Soda geglüht, erhält man in der oberen Oxydationsflamme graues, sprödes Metall, unlöslich in Königswasser.

Trennung der Platinmetalle.

Die Trennung der Platinmetalle gehört zu den schwierigeren Aufgaben in der analytischen Chemie. Sind die Metalle in Lösung, so läßt sich folgender von M. Mylius und R. Dietz[3]) angegebener Gang mit Vorteil anwenden:

---

[1]) Z. f. anorgan. Ch. **10** (1895), S. 358.
[2]) Z. f. Elektrochemie. **10**, S. 715.
[3]) B. B. 1898, Seite 3187.

Einfacher Gang zur Auffindung der Platinmetalle.
Nach F. Mylius und R. Dietz, B B. 1898, Seite 3187.

Die sechs Platinmetalle, nebst Gold und Quecksilber, seien in chlorhaltiger Lösung. Man bringt die Lösung in eine kleine Retorte,

Einfacher Gang zur Auffindung der Platinmetalle.

Nach F. Mylius und R. Dietz, B. B. 1898, Seite 3187.

Die sechs Platinmetalle, nebst Gold und Quecksilber, seien in chlorhaltiger Lösung. Man bringt die Lösung in eine kleine Retorte, versetzt mit verdünnter HNO_3, erhitzt zum Sieden und leitet die Dämpfe in Natronlauge.

Destillat.

Färbt sich die Natronlauge gelb, so kann **Os** vorhanden sein. In diesem Fall bemerkt man beim Ansäuren mit HCl den Geruch von OsO_4. Fügt man hierauf wenig $Na_2S_2O_3$ hinzu und erwärmt, so entsteht ein brauner Niederschlag von Osmiumsulfid **Os.**

Rückständige Lösung (enthält die übrigen Metalle).

Nach dem Erkalten fügt man einige Kubikzentimeter Äther hinzu, schüttelt und trennt beide Schichten im Scheidetrichter. Man wiederholt das Ausschütteln mit Äther, bis letzterer farblos erscheint.

Ätherische Lösung.

Ist die ätherische Lösung gelb, so kann sie $AuCl_3$ enthalten.[1]) Man verdunstet den Äther, löst den Rückstand in wenig H_2O und prüft mit $SnCl_2$: Cassiuspurpur zeigt an **Au.**

Wässerige Lösung (enthält die übrigen Metalle).

Man versetzt mit Ammonacetat und freier Ameisensäure und kocht mehrere Stunden am Rückflußkühler, filtriert und wäscht mit Ammonacetat und H_2O aus.

Niederschlag (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Hg).

Man trocknet den Niederschlag und glüht im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrome, wobei vorhandenes **Hg** verdampft und sich an den kälteren Teilen der Röhre als grauer Metallbeschlag niederschlägt. Der Glührückstand wird nach dem Erkalten mit heißer Salzsäure ausgekocht, um eventuell Sn und andere durch Ameisensäure gefällte Metalle zu entfernen. Der getrocknete Rückstand wird hierauf mit Kochsalz innig vermengt und bei dunkler Rotglut im feuchten Chlorstrom erhitzt (die Masse darf hierbei nicht schmelzen), in Wasser[2]) gelöst, die rotbraune Lösung mit Salmiaklösung versetzt solange eine Fällung entsteht und filtriert.

Niederschlag $(NH_4)_2PtCl_6$, $(NH_4)_2IrCl_6$, $(NH_4)_2RuCl_6$.

Man löst in warmem H_2O, fügt salzsaures Hydroxylamin hinzu, läßt erkalten, fällt wieder mit Salmiak und filtriert.

Niederschlag $(NH_4)_2PtCl_6$, gelb, zeigt an **Pt.** Konstatieren durch die mikroskopische Untersuchung: reguläre Oktaeder.

Lösung $IrCl_6(NH_3)_3$-$RuCl_6(NH_3)_3$.

Man verdampft zur Trockene, glüht und schmilzt mit KOH und KNO_3 im Silbertiegel löst in H_2O und filtriert vom blauschwarzen Rückstand ab.

Rückstand $Ir(OH)_3$. Man mischt mit NaCl und erhitzt in Cl-strom, löst in H_2O und fällt mit NH_4Cl: Schwarzer Niederschlag zeigt an **Ir.**

Lösung enthält K_2RuO_4. Man sättigt in der Kälte mit Cl, destilliert aus einer Retorte und fängt die Dämpfe in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol auf. Eine gelbbraune Färbung zeigt **Ru** an. Man bestätigt dies, indem man NH_3 und ein wenig $Na_2S_2O_3$ hinzufügt und erwärmt, wobei eine intensiv rotviolette Färbung eintritt. **Ru.**

Lösung $PdCl_4Na_2$ und $RhCl_6Na_3$.

Man verdampft mit überschüssigem NH_3 langsam zur Trockene und kristallisiert den Rückstand aus möglichst wenig warmer verdünnter NH_3-Lösung. Unlösliche, dunkle Flocken werden abfiltriert; sie enthalten meist Ruthenium. Nach dem Erkalten scheidet sich das Rhodium als Chloropurpureochlorid in gelblichen Kristallen aus, die abfiltriert werden:

Kristalle $Rh(NH_3)_5Cl_3$.

Sie sind löslich in heißer konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Man schließt einen kleinen Teil mit NaCl und Cl auf, löst in H_2O und erhält eine rosenrote Lösung, die in verdünntem Zustande nicht durch NH_4Cl gefällt wird. **Rh.**

Mutterlauge enthält das Palladium als Palladodiaminchlorid: $Pd(NH_3)_4Cl_2$. Man übersättigt mit starker Salzsäure, wobei kristallinisches Palladosaminchlorid $Pd(NH_3)_2Cl_2$ ausfällt. Dieses wird abfiltriert, getrocknet im H-Strom geglüht und das zurückbleibende Metall in konz. Salpetersäure gelöst. Nach vorsichtigem Verdampfen der braunen Lösung und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser, versetzt man die Lösung mit Quecksilbercyanid. Gelbe Fällung zeigt an: **Pd.**

wird vernachlässigt.

[1]) Chromsäure kann in die ätherische Lösung mit gelber beziehungsweise blauer und $FeCl_3$ mit gelber Farbe übergehen. [2]) Bleibt bei der Extraktion der Schmelze mit H_2O ein Rückstand, so ist er abzufiltrieren und nochmals nach dem gleichen Verfahren aufzuschließen; gelingt das nicht vollständig, so ist der nun bleibende Rückstand auf Iridium und Ruthenium zu verarbeiten (Schmelzen mit KOH und KNO_3).

Bemerkung: Mylius und Dietz heben hervor, daß nach diesem Gange keine quantitative Trennung erzielt werden kann, daß sie aber zur ersten Orientierung recht gute Dienste leistet.

Wenn die Platinmetalle in kompakter Form vorkommen, so lassen sie sich nicht ohne weiteres in Lösung bringen.

In diesem Falle behandelt man das möglichst feinzerteilte Metall (Feilspäne, Schnitzel etc.) mit Königswasser, wodurch der größte Teil des Platins und Palladiums nebst geringen Mengen Rhodium und Iridium in Lösungen geht. Der Rückstand, der Osmium, Ruthenium, Rhodium, Iridium und auch noch Platin und Palladium enthalten kann, wird getrocknet und in einem Porzellantiegel mit der zehnfachen Gewichtsmenge Zink (oder auch Blei) längere Zeit im Leuchtgasstrome geschmolzen.[1]) Hiebei werden die Platinmetalle durch das Zink gelöst. Nach dem Erkalten der Schmelze im Leuchtgasstrome, behandelt man den erhaltenen Regulus mit Salzsäure, wobei das Zink in Lösung geht, während die Platinmetalle in feinzerteiltem Zustande zurückbleiben. Diese werden nach dem Filtrieren und Trocknen in ein Porzellanschiffchen gebracht und in einem Rohr von schwer schmelzbarem Glase bei dunkler Rotglut im Sauerstoffstrome erhitzt.

Das Osmium entweicht größtenteils als Osmiumtetroxyd, das in Natronlauge aufgefangen und, wie im Gange von Mylius und Dietz angegeben, nachgewiesen wird. Der Rückstand wird hierauf mit Kochsalz innig gemischt und in feuchtem Chlorstrom erhitzt, die Masse in Wasser gelöst und die Lösung weiter nach dem Gange untersucht.

Hatte man statt des Zinks Blei zur Aufschließung der Platinmetalle verwendet, so löst man den Bleiregulus in verdünnter Salpetersäure, wobei das Blei und der größte Teil des Palladiums in Lösung geht. Man fällt das Blei mit der berechneten Menge Schwefelsäure als Bleisulfat und prüft das Filtrat hievon auf Palladium, indem man letzteres in Palladosaminchlorid und hierauf in Palladiumcyanür verwandelt. Der von Salpetersäure unangegriffene Rückstand wird, nach dem Entfernen des Osmiums durch Glühen im Sauerstoffstrome, mit Kochsalz im feuchten Chlorstrome aufgeschlossen, in Wasser gelöst und, wie oben angegeben, weiter untersucht.[2])

---

[1]) Recht bequem läßt sich diese Aufschließung mit Blei (nicht Zink) in einer gewöhnlichen Tonpfeife ausführen. Man leitet durch den Stiel der Pfeife Leuchtgas ein und zündet das beim Pfeifenkopf entweichende Gas an. Dadurch, daß das Gas fortwährend durch die geschmolzene Legierung streicht, wird letztere in beständiger Bewegung erhalten und die Metalle gleichmäßig gemischt.

[2]) Für die eingehendere Trennung der Platinmetalle verweise ich auf die Arbeiten von Sainte-Claire-Deville, Debray und Stas in den „Procès verbaux du comité internat. des poids et mesures“ 1877—1878 und 1879.

Sachregister.

Seite

A.

Absorptionsspektrum 73
Aceton 287
Achat 345
Adular 42
Aethylenplatinchlorid 230
Aethylxanthogendisulfid 170
Albit 46
Alkalien, Nachweis neben Magnesium 58
Alkalien, Nachweis in Silikaten 403
Alkalien, Reaktionen 41
Alkalische Erden 60
Allanit 411
Allotropische Modifikationen . . 285
Aluminium 74
Alunit 75
Ameisensäure 261
Ammonium, Reaktionen. . . 50
Ammoniummolybdat, Reagens . 184
Amygdalin 260
Analyse 1
Anatas 110
Anglesit 61, 153
Anhydrit 61
Anionen 11, 236
Annabergit 126, 131
Antimon 196
Antimonblende 196
Antimonnickel 126
Antimonnickelglanz 126
Antimonpentoxydverbindungen . 201
Antimontrioxydverbindungen . 197
Apatit 61, 175
Aragonit 61
Arrhenius 10
Arsen, Vorkommen 175
Arsen, Nachweis in Tapeten . 191
Arseneisen 175
Arsenige Säure, Reaktionen . . 177
Arsenikblüte 175
Arseniknickel 126
Arsennickelkies 126
Arsenopyrit 175
Arsenpentoxydverbindungen . . 182
Arsensäure, Reaktionen 182
Arsentrioxydverbindungen . . . 177

Seite

Arsenwasserstoff, Bildung und Eigenschaften 186
Asbest 54
Atakamit 165
Augit 54
Aufschließungen 369
Auripigment 175
Autenrieth und Windaus, Löslichkeit der Sulfite und Thiosulfate der alkalischen Erden 325

B.

Barium, Reaktionen 65
Baryt 66
Bauxit 75
Benzaldehyd 260
Bergkristall 345
Beryll 404
Beryllium 404
Berzelianit 425, 434
Bettendorffs Arsenprobe . . . 181
Bittersalz 54
Blättererz 219
Blausäure 260
Blei, Vorkommen und Reaktionen 153
Bleiglanz 153
Bleizucker 286
Blochmann, Reagentien 35
Borax 46, 299
Boraxperle 28, 302
Borate, Löslichkeit 299
Borsäure 299
Braunit 114
Braunstein 114
Brechweinstein. 199
Breithauptit 126
Brom (freies) Reaktionen . . . 253
Brom, Nachweis in Nichtelektrolyten 253
Bromwasserstoffsäure 251
Brookit 110
Brucin, Reagens 329
Brucit 54
Bunsenit 126

C.

Cadmium, Vorkommen und Reaktionen 172

Seite

Cäsium, Reaktionen 399
Calaverit 437
Calcit 61
Calcium, Reaktionen 61
Calciumcarbid 64
Calciumnitrid 64
Calciumphosphid 64
Carborundum 354
Carnallit 42, 54
Carnot, Nachweis des Kaliums. 45
Carnotit 427
Cassiterit 205
Castor 400
Cerit 411
Ceritmetalle 411
Cerium 411
Ceriverbindungen, Reaktionen . 412
Ceroverbindungen, Reaktionen . 411
Cerussit 153
Chalcedon 345
Chilisalpeter 46
Chloantit 126
Chlor (freies), Reaktionen . . . 245
Chlor, Nachweis in Nichtelektrolyten 244
Chlor, Nachweis in Silikaten . 348
Chloride, Löslichkeit 241
Chloroplatinwasserstoffsäure, Reagens 229
Chlornatrium 46
Chlorsäure, Reaktionen . . . 331
Chlorsäure. Nachweis neben HNO_3 und HCl 332
Chlorwasserstoffsäure, Reaktionen 238
Chrom, Vorkommen 81
Chromeisenstein (Chromit) . . 81
Chromit 81
Chromiverbindungen, Reaktionen 82
Chromoverbindungen, Reaktionen 81
Chromperoxyd 81, 88
Chromsäure, Reaktionen . . . 84
Chromtrioxydverbindungen . . 84
Chrysoberyll 404
Citrate, Löslichkeit 308
Claudetit 175
Clausthalit 434
Cölestin. 65
Coloradoit 437
Crookesit 424
Cuprit 165
Cupriverbindungen, Reaktionen 167
Cuprixanthogenat 170
Cuproscheelit 431

Seite

Cuproverbindungen, Reaktionen 166
Cuproxanthogenat 170
Curcuma (Kurkuma) 20
Cyansäure, Reaktionen 288
Cyanverbindungen, komplexe 97, 265
Cyanverbindungen, Aufschließung 105, 269
Cyanwasserstoffsäure, Reaktionen 260
Cyanwasserstoffsäure, Nachweis neben Ferrocyanwasserstoff . 270

D.

Devardasche Legierung . . . 6
Diaspor 75, 92
Dicyan 266
Didym, Reaktionen 415
Diphenylamin, Reagens 328
Dissoziation 8, 10
Dolomit 54, 61

E.

Eisen 92
Empfindlichkeit der Reaktionen. 35, 40
Enantiotropie 285
Enstatit 54
Erbium, Reaktionen 409
Erden (seltene), Übersicht der Reaktionen 416
Erythrin 131
Essigäther 287
Essigsäure, Reaktionen 287
Eukairit 434
Euklas 404
Euxenit 408

F.

Fahlerz 232
Fehlingsche Lösung 168
Feldspat 42, 46
Ferberit 432
Ferricyanverbindungen, Reaktionen 271
Ferriverbindungen, Reaktionen 100
Ferrocyanverbindungen, Reaktionen 268
Ferroverbindungen, Reaktionen 93
Fischer Emil, Nachweis von Schwefelwasserstoff 283
Flamme 25
Flammenreaktionen 27
Flammenspektrum 70
Fluor 337
Fluoride, Aufschließung. . . . 342
Fluoride, Löslichkeit 339

Seite

Fluorit (Flußspat) 61, 337
Fluorwasserstoffsäure, Reaktionen 337
Flußspat 61, 337
Flußsäure 337
Fulgurator 73

G.

Gadolinit 409
Gadolinitanalyse 420
Gadoliniterden 409
Galenit 153
Galmei 137
Gang der Analyse 357
Garnierit 126
Gaswasser 261
Gersdorffit 126
Glimmer 42, 75
Glührohr 358
Göthit 92
Gold, Reaktionen 219
Gold, Nachweis von geringen Mengen in Legierungen und Erzen 225
Grauspießglanzerz 196
Greenockit 172
Grieß Peter, Nachweis von salpetriger Säure 279
Grünbleierz 153
Guldberg und Waage, Massenwirkungsgesetz 10
Gutzeitsche Arsenprobe 193

H.

Haarkies 126
Hämatit 92
Halogene, Nachweis von HCl, HBr und HJ nebeneinander 259
Hausmannit 114
Helianthin 236
Heparreaktion 283
Hornblende 54
Hornsilber 232
Hübnerit 431
Hyalith 345
Hydrogel 76
Hydrolyse 20
Hydrosol 76
Hypochlorite, Löslichkeit . . . 249
Hypophosphite, Löslichkeit . . 290

I.

Ilmenit 110
Indigo 246
Indikatoren 18

Seite

Ionen-Theorie 10
Iridium 448
Isatin 246

J.

Jaspis 345
Jod (freies), Reaktionen 257
Jod, Nachweis in Nichtelektrolyten 257
Jodate, Löslichkeit 314
Jodsäure, Reaktionen 314
Jodwasserstoffsäure, Reaktionen 253
Jodide, Löslichkeit 255
Jodstärke 258

K.

Kadmium 172
Kakodyloxyd 288
Kalium, Reaktionen 42
Kaliumperkarbonat 125
Kaliumpersulfat 334
Kaliumpyrostibiat, (Kaliumpyroantimonat) Reagens 203
Kaliumpyrosulfat, Aufschließung mit 79
Kaliumtartrat (saures) 307
Kaolin 75
Karbonate, Löslichkeit 297
Kassiterit 205
Kieselfluorwasserstoffsäure . . 343
Kieselsäure 345
Kieselskelett 352
Kieselzinkerz 137
Kieserit 54
Klaproth 106
Kobalt, Reaktionen 131
Kobaltblüte 131
Kobaltin 131
Kobaltglanz 131
Kochsalz 46
Königswasser 240
Kohlensäure, Reaktionen . . . 295
Kolloidale Substanzen 76
Korund 75
Korund, Aufschließung 79
Krennerit 437
Krokoit 81
Kryolith 75
Kupfer 165
Kupferglanz 165
Kupferkies 165
Kupferlasur 165
Kupferwismutglanz 160

Seite

L.

Lackmoid 20
Lackmus 20
Lanthan. 414
Laxmannit 81
Legierungen, Analyse von . . 392
Lepidolith 400
Lerbachit 434
Leuchtgas, Zusammensetzung . 25
Leukophan 404
Liebigit 106
Limonit 92
Lithium 400
Lithiumquellen 401
Löslichkeitsprodukt 17
Löslichkeitstabelle 365
Lösungen, Analyse von 393
Löllingit 175

M.

Magnesit 54, 61
Magnesium, Reaktionen . . . 54
Magneteisenstein (siehe Magnetit) 92
Magnetit 92
Magnesiamixtur 317
Malachit 165
Mangan 114
Manganit 114
Manganite 116
Manganoverbindungen, Reaktionen 117
Mangansäure 122
Markasit 92
Marshsche Arsenprobe 188
Massenwirkungsgesetz 8
Meerschaum 54
Melinophan 404
Merkuriverbindungen, Reaktionen 145
Merkuroverbindungen, Reaktionen 151
Metalle, Allgemeine Tabelle zur Aufsuchung der 374
Metalloide 236
Metaphosphate, Löslichkeit . . 312
Metaphosphorsäure, Reaktionen 311
Metazinnsäure 213
Methylenblau 283
Methylorange 19, 236
Millerit 126
Mimetesit 175
Mißpickel 175
Molybdän, Reaktionen 430
Monazit 408

Seite

Monotropie 285
Monticellit 54
Mottramit 427
Muskovit 42, 75

N.

Nagyagit 437
Natrit 46
Natrium, Reaktionen 46
Natriumperoxyd 47
Natriumxanthogenat, Reagens . 170
Naumannit 434
Neodym 415
Neßlers Reagens 51
Newjanskit 440
Nickel, Reaktionen 126
Nickelblüte 126
Nickelin 126
Niob 424
Niobit 422
Niobium 424
Nitrate, Löslichkeit 327
Nitrite, Löslichkeit 277
Nitrose 276
Nitrosoplatinchlorid 230
Nitrosylchlorid 240
Nitrosylschwefelsäure 276
Numäit 126

O.

Olivin 54
Olivingruppe 54
Onofrit 434
Organische Substanzen, Prüfung derselben auf Halogene, Schwefel etc. 244, 257, 267, 284
Orthit 411
Orthoklas 42, 75
Osmium, Reaktionen 444
Osmiumsäure 445
Oxalate, Löslichkeit 303
Oxalsäure 302
Oxydationen 3

P.

Palladium, Reaktionen 439
Palladodiaminchlorid 441
Palladosaminchlorid 441
Perchlorsäure 333
Permangansäure 123
Perowskit 110
Perschwefelsäure 334
Petallit 400
Phosphor 320
Phosphor, Nachweis in Eisen und Stahl 318

Seite

Phosphate, Löslichkeit 316
Phosphite, Löslichkeit 310
Phosphorige Säure, Reaktionen 309
Phosphorsäure, Reaktionen . . 316
Phosphorsalzperlen 320
Platin, Reaktionen 226
Platinmetalle 439
Platinichlorwasserstoffsäure, Reagens 229
Plattnerit 405
Polianit 114, 405
Pottasche 42
Powellit 430
Praseodym 415
Pyrit 92
Pyrochlor 408
Pyromorphit 61, 153
Pyrophosphate, Löslichkeit . . 313
Pyrophosphorsäure, Reaktionen 313
Pyrolusit 114

Q.

Quarz 345
Quecksilber 141

R.

Raseneisenerz 92
Reaktion 1
Reaktionen auf nassem Wege . 1
Reaktionen auf trockenem Wege 24
Reagens 1
Reagentien, Konzentration derselben 36
Reinit 431
Reinschsche Arsenprobe . . . 195
Rhodanwasserstoffsäure, Reaktionen 273
Rhodium 442
Rinnmanns Grün 140
Rost 95
Rotgiltigerz, lichtes. . . . 175, 232
Rotgiltigerz, dunkles . . . 196, 232
Rotkupfererz 165
Rubidium, Reaktionen 400
Rubin 75
Ruthenium, Reaktionen 446
Rutil 110

S.

Sainte-Claire Deville 8
Salpeter. 42
Salpetersäure, Reaktionen . . . 326
Salpetersäure, Nachweis neben $HClO_3$ und HCl 332
Salpetersäure, Nachweis neben salpetriger Säure 329

Salpetrige Säure, Reaktionen . 275
Salze, Löslichkeitstabelle . . . 365
Salzsäure, Reaktionen 238
Samarskit 106, 408
Säuren, Einteilung 236
Säuren, Aufsuchung derselben . 387
Saphir 75
Scheelit 431
Scherbenkobalt 175
Schmelzbarkeit 27
Schmelzpunkte einiger Metalle. 28
Schrifterz 219
Schwefel 284
Schwefelsäure, Reaktionen . . 335
Schwefelcyanwasserstoffsäure, Reaktionen 273
Schwefeldioxyd (Darstellung) . 291
Schwefelkohlenstoff, Nachweis . 170
Schwefelwasserstoffsäure, Reaktionen 280
Schweflige Säure, Reaktionen . 291
Seignette-Salz 304
Selen 434
Selenige Säure, Reaktionen . . 435
Selensäure, Reaktionen 436
Sénarmontit 196
Serpentin 54
Siderit 61, 92
Silber, Reaktionen 231
Silberglanz 232
Silicium 352
Silikate, wasserlösliche 347
Silikate, wasserunlösliche . . . 349
Silikate, Aufschließung 349
Skutterudit 131
Smaragd 404
Smaltin 131
Smirgel 75
Speckstein 54
Speiskobalt 131
Spektralanalyse 69
Spektroskop 70
Sphen 110
Spinell 54
Spodumen 400
Stanniverbindungen 210
„ Reaktionen 212
b-Stanniverbindungen, Reaktionen 213
b-Stannichlorid 214
Stannoverbindungen, Reaktionen 207
Stannylchlorid 214
Steinsalz 46
Stibnit 196

Seite

Stickstoff, Nachweis in organischen Substanzen 267
Stolzit 431
Strontianit 61, 65
Strontium, Reaktionen 65
Sulfate, Löslichkeit 336
Sulfide, Löslichkeit 281
Sulfite, Löslichkeit 292
Sylvanit 437
Sylvin 42
Sysserskit 440

T.

Talk 54
Tantal, Reaktionen 415
Tantalit 422
Tartrate, Löslichkeit 304
Taschenspektroskop 74
Tellur 437
Tellurige Säure, Reaktionen . . 438
Tellursäure, Reaktionen . . . 439
Tellursilber 437
Tesseralkies 131
Thallium, Reaktionen 425
Thénards Blau 80
Thermonatrit 46
Thioschwefelsäure, Reaktionen . 321
Thioschwefelsäure, Trennung von schwefliger und Schwefelwasserstoffsäure 325
Thiosulfate, Löslichkeit 322
Thorium 408
Tiemannit 434
Tinkal 46, 299
Titan, Reaktionen 110
Titanit 110
Ton (Koalin) 75
Tremolit 54
Trona 46
Trennung der fünf Metallgruppen von einander 374
Trennung der Metalle von Gruppe I 378
Trennung der Metalle von Gruppe II 380
Trennung der Metalle von Gruppe III 382, 384
Trennung der Metalle von Gruppe IV 385
Trennung der Metalle v. Gruppe V 386
Trennung des Goldes von Platin 231
Trennung der Platinmetalle . . 450
Trennung der Ceritmetalle . . 420

Seite

U.

Überchlorsäure, Reaktionen . . 333
Übermangansäure, Reaktionen . 123
Überschwefelsäure, Reaktionen . 334
Ullmanit 126
Unterchlorige Säure, Reaktionen 248
Unterphosphorige Säure, Reaktionen 290
Uran, Reaktionen 106
Uranit 106
Uranpecherz 106
Uranylverbindungen, Reaktionen 107

V.

Valentinit 196
Vanadin, Reaktionen 427
Vanadinit 61, 427
Vanadinsäure 427
Vivianit 92
Vorprüfung 358, 362

W.

Wasseropal 345
Wasserstoffperoxyd 47
Wasserstoffsuperoxyd 47
Weinsäure, Reaktionen 304
Weißbleierz (Cerussit) . . . 61, 153
Weißnickelkies 126
Wismut, Reaktionen 160
Wismutocker 160
Wismutglanz 160
Wismutspat 160
Witherit 61, 66
Wolfram, Reaktionen 431
Wolframit 431
Wulfenit 430

X.

Xanthogenverbindungen 170

Y.

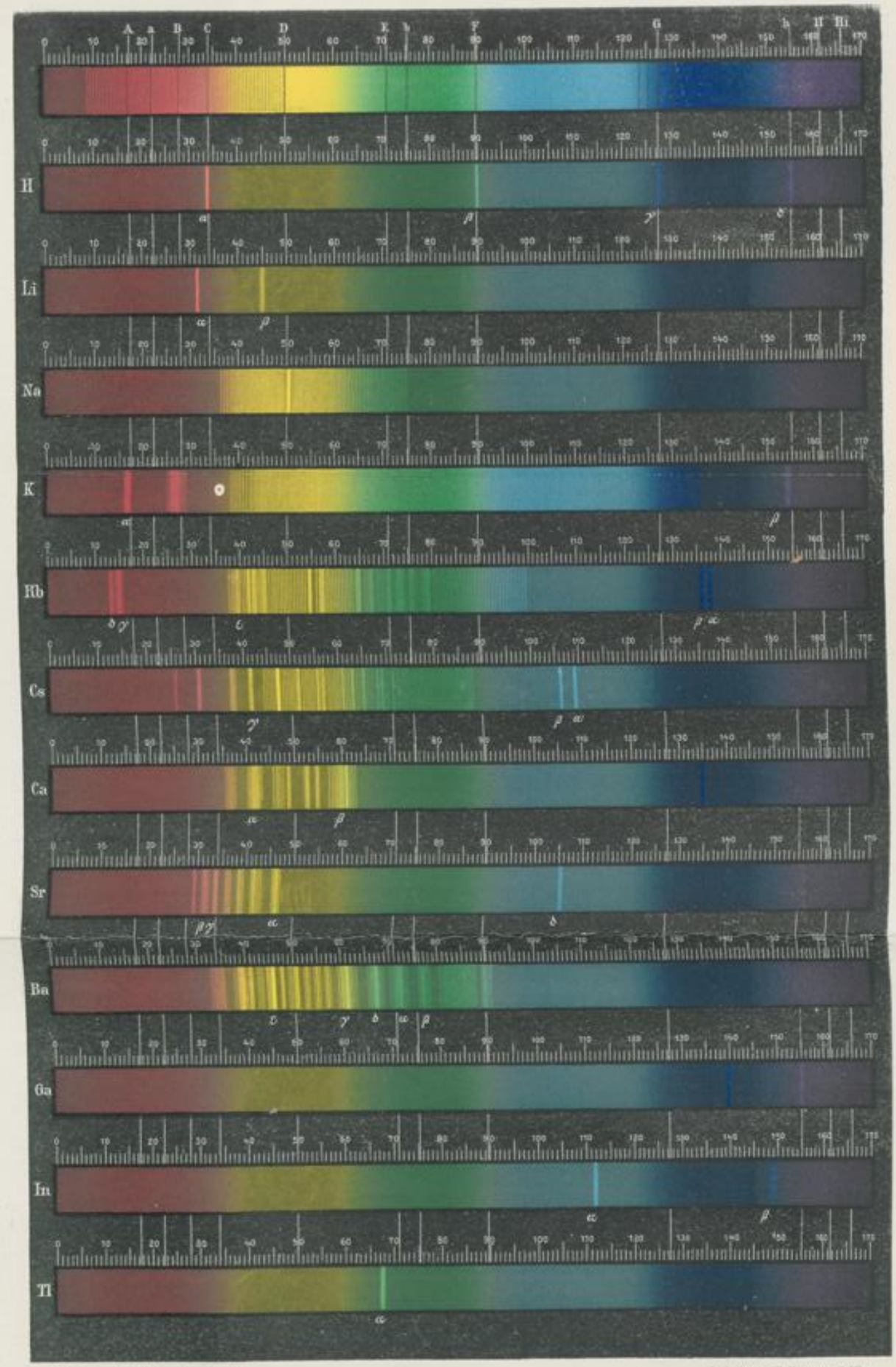
Yttrium, Reaktionen 409
Yttrotantalit 409

Z.

Zink, Reaktionen 137
Zinkblende 137
Zinkspat 137
Zinn, Reaktionen 205
Zinnober 141
Zinnsäure 210
Zinnstein 205, 405
Zirkon 405
Zirkonium 405
Zitronensäure 308

F. P. Treadwell, Analytische Chemie.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth Wien



F. P. Treadwell, Analytische Chemie.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth Wien.

Br. } — Ausmittelung Br (Brom) in HBr mittels NH_4OH = Doppelbildung v. NH_4Br [mit $H_2Cl_2Pt_2$ zu Br in Lösung d. Br]
Cl. } + Kenntnis v. Hg_2SO_4 — HCl mittels NH_4OH = " v. NH_4Cl [$K_2Cl_2Pt_2$ + Hg_2Cl_2 = Cl in Lösung d. $CaCO_3$]
J. } — Ausmittelung J (einzelbleibende Tropfen) [illegible] mittelst HgJ_2! Auch Blutgase zu erkennen!

Über den Nachweis von J. mittels folgender Säure vergl. P. 256 ebenso das Verfahren v. J. Kolczynski

Bleichromat (vel Kirchn. Gesetz. v. 25. VI. 87)

Auflösen in $K(OH)$. Zusatz v. SO_4H_2: Cr fällt als Sulfat!

Die Lösung färbt sich orange durch bild. v. Cr_2O_7''

Zusatz v. H_2O_2 u. Äther: ätherische Blaufärbung

Verdünnen mit H_2O — infolge Lösung v. Perchromsäure

Der ausgetrockneten Lösung (mit $AgNO_3$) — nach Zusatz v. Ag-Salzen

$= Ag_2Cr_2O_7$

1. Treadwell I. S. 90.

Nickel S. 130 ausführliche Bemerk.!!

Kobalt S. 136 Vogels Reaktion u. Gegenwart v. Fe!

Zn S. 140 Fällung mit Zn S Schwef. (NH_4Cl = Zusatz!)

$PbCl_2$ löl. i. h. Wasser. Wenn. bemerk. fällbar durch K_2CrO_4.

Cu S (Fällungsbedingt!) S. 170.

Weinsäure: Nachweis!! bei Zusatz v. HCl zur wässrigen Lösung: weiße Fällung v. K_2OCl in verd. Säure löslich

$Z + HNO_3 + NH_3$ in der Analyse:

Treadwell S. 328.

Verhalten [illegible] Fällung v. $Sr(IV)$ [illegible]
auf i. Basis
Beispiel in $K(OH)$. Fällung v. Sr [illegible] Fällung
[illegible]

Es tritt [illegible] Niederschlag [illegible] Sr_2O_3 "
[illegible] Fällung v. $Sr(OH)_2$ zu [illegible] Thatsache
Verdünnen mit H_2O mitfällt [illegible] Verdünnung

Bei [illegible] Lösung [illegible] $Ag\,NO_3$
[illegible] $= Ag_2Cr_2O_7$

1. Trennung I–IX