Zum Gebrauche im chemischen Laboratorium des Staates zu München.

Volhard's Anleitung

zur

Qualitativen chemischen Analyse

von

H. v. Pechmann.

Im Jahre 1900 revidirt durch:

K. A. Hofmann u. O. Piloty.

Als Manuscript gedruckt.

10. Auflage.

MÜNCHEN
Chemisches Laboratorium des Staates.
1901.

1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.

8.
9.
10.

11.

12.
13.
14.
15.
16.

17.

Inhalt.

IV. Abschnitt.

V. Abschnitt.

VI. Abschnitt.

Seite

71
72
75
77
78
80
82
83
85
87

90
93
96
99
102
102
104

106
110
116
119

Abgerundete Atomgewichte der am häufigsten vorkommenden Elemente,

geordnet nach ihrer Grösse (Periodisches System).

H = 1

Abgerundete Atomgewichte der am häufigsten vorkommenden Elemente,

geordnet nach ihrer Grösse (Periodisches System).

H = 1

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	**Li** 7	**Be** 9	**B** 11	**C** 12	**N** 14	**O** 16	**F** 19	
2	23 **Na**	24 **Mg**	27 **Al**	28 **Si**	31 **P**	32 **S**	35,5 **Cl**	
3a	**K** 39	**Ca** 40	Sc 44	Ti 48	V 51	**Cr** 52	**Mn** 55	**Fe** 56 **Ni** 58,5 **Co** 59
3b	63 **Cu**	65 **Zn**	69 Ga	72 Ge	75 **As**	79 Se	80 **Br**	
4a	Rb 85	**Sr** 87,5	Y 89,5	Zr 91	Nb 94	Mo 96	? 97	Rh Ru Pd 106
4b	108 **Ag**	112 **Cd**	113,5 Jn	118 **Sn**	120 **Sb**	127 Te	127 **J**	
5a	Cs 132,5	**Ba** 137	La 138,5	Ce 140	Di 146	?	? 147,5	? ? ?
5b	?	?	165 ?	?	169 Er	?	?	
6a	?	?	Yb 172	?	Ta 182,3	W 184	?	Os Jr **Pt** 194,5
6b	197 Au	200 **Hg**	203 Tl	207 **Pb**	209 **Bi**	?	?	
7a	?	?	Th 232,5	?	?	**Ur** 239	?	

Zur Beachtung!

Alle in dieser Anleitung beschriebenen oder angedeuteten Reactionen sind, wenn es im Texte auch nicht besonders verlangt ist, auszuführen, zu erklären und zu formuliren.

Die Reactionen werden in der Regel in Reagensröhren, nicht selten auch auf Uhrgläsern oder Glasplatten — indem man einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung daraufbringt und das Reagens mit einem Glasstab oder Capillarfaden zutropft — ausgeführt. Manchmal ist es zweckmässig, Identitätsreactionen, wenn diese gleichzeitig Farbenreactionen sind, auf Filtrirpapier auszuführen. Die Reagensröhren müssen vor jedem Versuche gereinigt und mit destillirtem Wasser gewaschen werden.

Die Reactionen werden im Allgemeinen am besten mit gesättigten Lösungen angestellt, wie man sie erhält, wenn man die Substanzen mit wenig Wasser erwärmt, abkühlt und von dem eventuell wieder abgeschiedenen Teil der Substanz abgiesst.

Zur Anstellung einer Reaction verwende man im Allgemeinen höchstens 1/2—1 ccm der Lösung. Das Reagens ist in der Regel allmählich, tropfenweise zuzufügen.

Indicator

Kalium färbt die nicht leuchtende Flamme violett

neutral
farblos

Oxidator

Reaktionsgleichung: $KCl + HClO_4 = KClO_4 + HCl$

I. Abschnitt.

1. Chlorkalium, KCl.[1])

Das Salz verknistert beim Erhitzen im Röhrchen,[2]) schmilzt dann und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; man verwende zu diesem Versuche nicht mehr als eine Federmesserspitze des Salzes. Ein Körnchen des geschmolzenen oder verknisterten Salzes am Platindraht[3]) in die blaue Flamme des Bunsenschen Brenners gebracht färbt diese violett(?); allgemeine Reaction der Kaliumsalze. Betrachtet man die Flamme durch ein blaues Glas von genügender Stärke, so erscheint sie rotviolett.

In Wasser löst sich das Salz leicht auf. Man prüfe die Reaction der Lösung mit Lackmus- und Curcumapapier. Geschmack des Salzes (?). Verdampft man einige Tropfen der Lösung durch gelindes Erwärmen auf einem Uhrglase, so scheidet sich das Salz in Krystallen aus. Die Form der Krystalle (?) ist mit Lupe oder Mikroskop zu beobachten.

Ueberchlorsäure $HClO_4$ erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes einen krystallinischen Niederschlag (?); derselbe ist in kochendem Wasser löslich.

Wird die Lösung des Chlorkaliums mit Weinsäure $H_2C_4H_4O_6$[4]) versetzt, so bleibt sie zuerst klar. Nach einigem

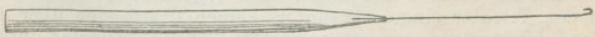
---

[1]) In der Pharmakopoe Kalium chloratum, nicht zu verwechseln mit Kalium chloricum, d. i. Kaliumchlorat oder chlorsaures Kalium.

[2]) Feste Körper dürfen nur in völlig trockenen Reagensröhren erhitzt werden.

[3]) Man bediene sich eines dünnen Platindrahtes, weil ein solcher die Wärme weniger leitet, als ein dicker Draht. Mehrere 4—5 cm lange Stückchen dieses Drahtes werden zur Ausführung der Flammenreactionen in die ausgezogenen Enden ungefähr ebenso langer dünner Glasröhrchen eingeschmolzen, welche als Handhaben dienen. (Fig. 1.)

Fig. 1.



[4]) CHOH·COOH
ĊHOH·COOH.

Stehen, rascher beim Schütteln oder wenn man die innere Wand des Glases mit einem Glasstabe[1]) reibt, entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Weinstein (?).

Darstellung einer Lösung von saurem weinsaurem Natrium. Man bringe in ein circa 10 cm hohes Becherglas 1 Reagensrohr voll Weinsäurelösung und neutralisire dieselbe mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium. Es geschieht dies dadurch, dass man die Säurelösung so lange portionenweise mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium versetzt, bis keine Kohlensäure-Entwicklung mehr stattfindet und die Flüssigkeit neutral reagirt, daher weder Lackmus- noch Curcumapapier dauernd verändert (?); es ist hiezu ungefähr 1 Reagensrohr voll der auf dem Reagensgestell befindlichen Sodalösung erforderlich. Da ein Ueberschuss von kohlensaurem Natrium schädlich ist (?) und daher vermieden werden muss, ist namentlich gegen Ende der Operation die Lösung dieses Salzes in sehr kleinen Portionen zuzugeben und nach jeder Zugabe mit dem Reagenspapier zu prüfen. Was enthält die Lösung? Zu dieser Lösung wird dann ebensoviel Weinsäure, als neutralisirt wurde, also 1 Reagensrohr voll Weinsäurelösung gegeben; was enthält die Flüssigkeit jetzt?

Darstellung von Weinstein. Zu der so dargestellten Lösung wird hierauf unter Umrühren mit einem Glasstab eine Chlorkaliumlösung gegossen, welche vorher aus $^1/_4$ Reagensrohr voll festem Chlorkalium und $^3/_4$ Reagensrohr voll Wasser bereitet wurde. Es scheidet sich Weinstein in Krystallen ab. Man lässt absitzen, giesst die über dem auf dem Boden befindlichen Salze stehende klare Flüssigkeit ab (»decantirt«) und bringt den Rückstand mit Hülfe eines Glasstabes oder eines Spatels auf ein vorher angefeuchtetes, glattes Filter.[2]) Nachdem die Flüssigkeit ab-

---

[1]) Man halte mehrere etwa 20 cm lange, an beiden Enden rundgeschmolzene Glasstäbe zur Verfügung.

[2]) Die bei analytischen Arbeiten fast ausschliesslich zur Verwendung gelangenden Filter heissen glatte Filter. Das Filter soll mit der Scheere annähernd rund abgeschnitten sein und darf in den Trichter eingesetzt unter keinen Umständen über dessen Rand hinausragen, sondern muss etwa einen Centimeter unterhalb desselben endigen. Ferner soll das Filter nach dem Anfeuchten

für [illegible] Säure

$$\begin{matrix} CHOH\,COOH \\ CHOH\,COOH \end{matrix} + Cl\,K = \begin{matrix} CHOH\,COOK \\ CHOH\,COOH \end{matrix}, HCl$$

$$\begin{matrix} CHOH\,COONa \\ CHOH\,COOH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CHOH\,COOH \\ CHOH\,COOH \end{matrix} \begin{matrix} Na \\ + Na\,OCl \end{matrix} = \begin{matrix} CHOH\,COONa \\ CHOH\,COONa \end{matrix} + H_2O + Cl_2$$

[illegible] unter [illegible] nach alkalisch [illegible]

nicht alkalisch [illegible]

Aktiumkarbonat = $\begin{matrix} CHOH\,COONa \\ CHOH\,COONa \end{matrix}$

$$\begin{matrix} CHOH\,COONa \\ CHOH\,COONa \end{matrix} + \begin{matrix} CHOH\,COOH \\ CHOH\,COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CHOH\,COONa \\ CHOH\,COOH \end{matrix}, \begin{matrix} CHOH\,COONa \\ CHOH\,COOH \end{matrix}$$

[illegible] [illegible] Säure

$$\begin{matrix} CHOH\,COOH \\ CHOH\,COONa \end{matrix} + H_2Cl = \begin{matrix} CHOH\,COOH \\ CHOH\,COOK \end{matrix} + NaCl.$$

Zur Lösung von NaCl bei m. Zusatz [illegible]

Bildung von Chromat durch Verkochen [illegible]

$$\begin{matrix} CHOH\,COOK \\ CHOH\,COOH \\ CHOH\,COOH \\ CHOH\,COOK \end{matrix} + NaCO_3 = 2\,\begin{matrix} CHOH\,COOK \\ CHOH\,COONa \end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix} CHOH\,COOK \\ CHOH\,COONa \end{matrix} + CH_3COOH = \begin{matrix} CHOH\,COOK \\ CHOH\,COOH \end{matrix} + CH_3COONa$$

Natrium-Kalium tartrat $\begin{matrix} CHOH\,COOK \\ CHOH\,COONa \end{matrix}$

getropft ist, wird der auf dem Filter befindliche Niederschlag ausgewaschen (?). Zu diesem Zwecke füllt man durch Einblasen in die Spritzflasche das Filter mit so viel kaltem Wasser an, dass der Niederschlag 1—2 mm hoch bedeckt ist, lässt vollständig abtropfen und wiederholt diese Operation zweimal. Zuletzt füllt man das Filter noch zweimal mit Alkohol an. Wenn das Auswaschen vollendet ist, breitet man Filter sammt Niederschlag auf einer mehrfachen Lage von Fliesspapier aus, bringt die Substanz nach einigen Minuten in ein 6—10 cm weites Porzellanschälchen und erhitzt mit einer kleinen, circa 10 cm davon entfernten Flamme so lange unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe, bis die Substanz völlig trocken geworden ist.

Mit dem so dargestellten Weinstein sind folgende Reactionen anzustellen: 1) Reaction des Salzes auf befeuchtetes Lackmuspapier (?). — 2) Eine Probe werde im Reagensrohr mit so viel Wasser gekocht, dass sie sich eben löst; das Salz krystallisirt beim Erkalten wieder aus (»Umkrystallisiren«). — 3) Eine Probe versetze man allmählich unter gelindem Erwärmen mit kohlensaurem Natrium, sie löst sich unter Aufbrausen (?), man vermeide dabei einen Ueberschuss von kohlensaurem Natrium. Aus dieser Lösung wird durch vorsichtigen Zusatz von Salz- oder Salpetersäure, bequemer durch Essigsäure, wieder Weinstein gefällt (?). Mehr Salz- oder Salpetersäure (nicht Essigsäure) löst ihn leicht wieder auf und aus dieser Lösung wird er durch vorsichtigen Zusatz von Soda wieder abgeschieden (?).

Was ist Seignettesalz?

---

den Trichter mit seiner ganzen Fläche berühren, sodass zwischen Papier und Trichter keine oder nur kleine Luftblasen eingeschlossen sind.

Ausser den glatten Filtern bedient man sich zu bestimmten Zwecken auch der Faltenfilter. Bei der qualitativen Analyse sind dieselben nur dann zulässig, wenn nicht der Niederschlag, sondern das Filtrat allein weiter untersucht werden soll.

Wenn eine Flüssigkeit aus einem Becherglas auf das Filter gegossen werden soll, so muss das Becherglas an der Ausgussstelle und zwar an der äussern Seite des Randes, mittelst eines im Haar angefetteten Fingers mit einer dünnen Fettschichte überzogen werden. Die Flüssigkeit soll längs eines angelegten Glasstabes herabfliessen.

Einige Tropfen Chlorkaliumlösung versetze man in einem Reagensrohr mit einer Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6. Es entsteht ein feinpulveriger, gelber Niederschlag (?). Wenn man kocht, so geht derselbe in Lösung; sollte er sich nicht vollständig auflösen, so muss etwas Wasser zugesetzt und nochmals gekocht werden. Wenn diese Lösung nicht zu verdünnt ist, so krystallisirt beim Erkalten der Körper aus. Einige Tropfen der heissen Lösung giesse man auf ein Uhrglas und betrachte die nach einiger Zeit entstehenden Krystalle durch das Mikroskop (?). Das Salz ist in Alkohol unlöslich. Quantitative Bestimmung des Kaliums.

Schwefelsaures Aluminium $Al_2(SO_4)_3$ gibt mit concentrirten Lösungen von Kaliumsalzen nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag von Alaun, der beim Erhitzen in der Flüssigkeit sich auflöst, beim Erkalten aber wieder auskrystallisirt. Weiteres über Alaun später.

Man übergiesse eine Federmesserspitze festen Chlorkaliums im Reagensrohr mit etwas concentrirter Schwefelsäure. Das Salz braust auf und entwickelt ein Gas (?). Man richte sein Augenmerk auf folgende Eigenschaften dieses Gases: Es ist farblos, riecht stechend und raucht stark, sobald es an die Luft kommt (?), namentlich wenn man über die Oeffnung des Probirrohrs haucht (?). Es färbt blaues, mit Wasser befeuchtetes Lackmuspapier rot (?). Ein Tropfen einer Lösung von Silbernitrat, den man an einem Glasstab in das Glas einhält, wird weiss und undurchsichtig (?). Man bringe einen mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstab an die Mündung des Reagensrohrs; es treten dicke, weisse Nebel auf (?).

Darstellung von Salzsäure. (Fig. 2.) Man verbindet ein kleines Kölbchen mittels eines gut passenden durchbohrten Korkes mit einer zweimal rechtwinklig gebogenen,[1]) an den Enden offenen Glasröhre, deren Kanten rundgeschmolzen sind. Das Kölbchen wird auf ein Drahtnetz gestellt und lose eingeklemmt. Das freie Ende der Glasröhre lässt man in ein Reagensrohr tauchen, welches mit soviel Wasser gefüllt ist, dass das

[1]) Glasröhren werden über der leuchtenden Flamme eines gewöhnlichen Schnittbrenners gebogen und die Kanten über der nichtleuchtenden Bunsenflamme rund geschmolzen.

$2KCl + H_2PtCl_6 = K_2PtCl_6 + 2HCl$

im Gegensatz zum Platinsalz ist in Alkohol löslich

$2KCl + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCl$

HCl mit Säuren stets bloß Salz zugegen

$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$

$NH_3 + HCl = NH_4Cl$

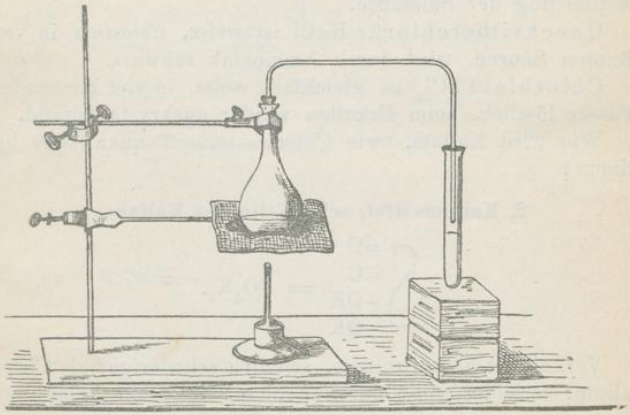
Säuren sind zum Verbrennen in dem Sauerstoffgas durch metallen erfolgt. Sind hier nur Basische Säure oder Säure in der Sauerstoffgas durch Metalle Oxyd entstehen können.

$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$

$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H$

Einleitungsrohr einige Millimeter über demselben endet; es darf in keinem Falle in das Wasser eintauchen (?). Wenn der Apparat vorbereitet ist, bringt man in das Kölbchen etwa einen Theelöffel voll festes Chlorkalium (denselben Dienst thut das billigere Chlornatrium), übergiesst dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure und setzt das Gasleitungsrohr auf. Dann erwärmt man gelinde mit einer kleinen Flamme. Das entwickelte Gas (?) wird vom vorgelegteu Wasser reichlich unter Wärmeentwicklung aufgenommen (?). Diese Lösung, Salzsäure, ist schwerer als Wasser, weshalb man sie in Schlieren von der Oberfläche des Wassers herabsinken sieht. Man prüfe Geschmack (?) und Reaction auf Lackmuspapier (?).

Fig. 2.



Was versteht man unter einer Säure? Die Salzsäure ist eine einbasische Säure; was heisst das?

Sie entwickelt aus kohlensauren Salzen Kohlensäure, z. B. beim Uebergiessen eines Stückchens Soda im Reagensrohr (?). Sie löst viele Metalle unter Wasserstoffentwicklung, z. B. bei der im Reagensrohr auszuführenden Einwirkung auf etwas granulirtes Zink (?). Bei beiden Reactionen entstehen Chloride oder salzsaure Salze von Metallen. Die meisten Metallchloride oder Chlormetalle sind in Wasser und

Säuren löslich. Ausnahmen sind Chlorsilber, Quecksilberchlorür, die unlöslich, und Chlorblei, das schwer löslich ist. Daher geben Salzsäure oder die Lösungen von Chlormetallen mit Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleisalzlösungen Niederschläge von Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Chlorblei. Man stelle im Reagensrohr diese Niederschläge dar. Formel (?).

Chlorsilber AgCl ist weiss, käsig, durch Schütteln sich zu Flocken zusammenballend, wird am Lichte violett, ganz unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak. Wenn Spuren von Salzsäure oder Chlormetall vorhanden sind, so bewirkt die Silberlösung nur eine weissliche Trübung. „Silberlösung ist das Reagens auf Salzsäure.“ Mit gewöhnlichem Brunnenwasser auszuführen! Quantitative Bestimmung der Salzsäure.

Quecksilberchlorür HgCl ist weiss, unlöslich in verdünnten Säuren, wird durch Ammoniak schwarz.

Chlorblei $PbCl_2$ ist gleichfalls weiss, in viel kochendem Wasser lösslich, beim Erkalten wieder auskrystallisirend.

Wie wird Kalium, wie Chlorwasserstoff quantitativ bestimmt?

2. Kaliumsulfat, schwefelsaures Kalium.

$$S\begin{matrix}=O\\=O\\-OK\\-OK\end{matrix} = SO_4K_2.$$

Verknistert beim Erhitzen, schmilzt schwieriger als Chlorkalium; erleidet sonst durch Erhitzen im Rohr keine Veränderung.

Die Flammenfärbung weist auf Kalium, dessen Gegenwart auch durch die bekannten Reactionen (?) zu bestätigen ist.

Krystallisation aus kochendem Wasser, Krystallgestalt (?), Zusammensetzung des Salzes (?), Geschmack (?), Reaction der Lösung (?).

Concentrirte Schwefelsäure löst Kaliumsulfat beim Erwärmen auf; beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt nicht mehr schwefelsaures Kalium, sondern saures schwefelsaures Kalium (?) aus.

$AgNO_3 + KCl = AgCl + KNO_3$

$HgNO_3 + KCl = HgCl + KNO_3$

$2HgCl + 2NH_3 = Hg_2NH_2Cl + NH_4Cl$

$Pb(NO_3)_2 + 2KCl = PbCl_2 + 2KNO_3$

Platin hinzufügen ist H_2PtCl_4

HCl zu Platin ist kommt $AgNO_3$

krystallisiert in 4 oder 6 seitigen Säulen oder Pyramiden

K_2SO_4, bitter, unlöslich

$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4$

Bildet zwei Reihen Salze
normale Salze, wenn alle ersetzbaren H der Säure durch Metalle ersetzt sind
Säure " " " nur ein Teil der ersetzbaren H durch Metalle ersetzt sind

$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$

~~Calcium~~ Strontium Bleisulfat sind keine
Barytsulfat ist äußerst feines Pulver

$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2KCl$

$K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO$

Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure; was heisst das? Was versteht man unter normalen (»neutralen«), was unter sauren Salzen? Wie wird die Schwefelsäure gewonnen? Eigenschaften der Säure und des Anhydrids (?). Dos specifische Gewicht der concentrirten Säure ist 1,84. Verhalten gegen Wasser (?). Beim Verdünnen von concentrirter Säure mit Wasser giesst man die Säure in das Wasser und verfährt nie umgekehrt (?). Verhalten der verdünnten Säure gegen Metalle (Zink)?

Die Schwefelsäure ist eine sehr starke (?) Säure und erst bei hoher Temparatur (ca. 300°) flüchtig. Man benützt sie daher zur Abscheidung der flüchtigeren Säuren sowohl behufs ihrer Darstellung als ihres Nachweises, wie es bei der Salzsäure ausgeführt wurde.

Die schwefelsauren Salze oder Sulfate sind meist in Wasser löslich; schwer löslich ist Calciumsulfat, schwerer Strontiumsulfat, noch schwerer Bleisulfat, so gut wie unlöslich Baryumsulfat. Diese Sulfate werden daher als weisse Niederschläge erhalten, wenn Lösungen von Schwefelsäure oder Sulfaten mit Calcium-, Strontium-, Blei- oder Baryumsalzlösungen vermischt werden. Man stelle diese Niederschläge dar; Aussehen und Zusammensetzung?

Zu Nachweis, Abscheidung und Gewichtsbestimmung der Schwefelsäure wird dieselbe gewöhnlich mittelst Chlorbaryum aus (kochend heisser) verdünnt salzsaurer Lösung ausgefällt. „Chlorbaryum ist das Reagens auf Schwefelsäure.“ Man hat dabei zu beachten, dass Salz- und Salpetersäure, wenn concentrirt, mit Baryumsalzen gleichfalls weisse Niederschläge (?) geben. Diese sehen übrigens ganz anders aus (?) als schwefelsaures Baryum, von dem sie sich auch dadurch unterscheiden, dass sie auf Zusatz von viel Wasser wieder verschwinden. Der durch Chlorbaryum in Salpetersäure erzeugte Niederschlag bedarf zur Lösung mehr Wasser als der mit Salzsäure gebildete (?).

Reduction der Sulfate. Etwas gepulvertes und verknistertes Kaliumsulfat werde am Platindraht in der Reductionsflamme (?) oder auf der Kohle mit dem Lötrohr erhitzt; es schmilzt und wird reducirt (?), wobei ein eigen-

tümliches Leuchten zu bemerken ist. Die mehr oder weniger gelb bis bräunlich gefärbte Schmelze (Hepar) werde nach dem Erkalten auf einem Uhrglase gesammelt. Ein Körnchen bringe man auf eine blanke Silbermünze und befeuchte mit Wasser. Es reagirt alkalisch (?) und auf dem Silber entsteht ein dunkelbrauner Fleck (?). Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure wird Geruch nach Schwefelwasserstoff (?) bemerkbar. Der Rest der Schmelze werde in Wasser gelöst, mit einem Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium Na_2FeCy_5NO versetzt: Purpurfärbung, charakteristische Reaction auf lösliche Schwefelmetalle.

Von den Schwefelmetallen sind nur diejenigen der Alkali- und Erdalkalimetalle in Wasser löslich. Will man daher durch die eben beschriebenen Reactionen Schwefel in Verbindung anderer Metalle nachweisen, so muss derselbe vorher mit Alkali zu wasserlöslichem Schwefelalkali verbunden werden. Es geschieht dies dadurch, dass man die zu prüfende Substanz unter Zusatz von kohlensaurem Alkali der Reductionsschmelze unterwirft. Wie wirkt dasselbe?

Man weise in einem stecknadelkopfgrossen Körnchen Eisenvitriol durch Erhitzen auf dem Kohlenstäbchen Schwefel nach. Ein etwa 8 cm langer und 1 cm breiter Streifen Filtrirpapier wird spiralförmig fest zusammengedreht. Einige Sodakryställchen werden durch gelindes Erhitzen auf dem Platinblech geschmolzen. Mit dieser Flüssigkeit wird das Papierstäbchen etwa zur Hälfte getränkt. Hierauf werde eiz Körnchen Eisenvitriol zerrieben, auf der inneren Handfläche mittelst eines Federmessers mit einem Tropfen geschmolzener Soda gemischt und die breiige Masse auf die Spitze des Sodastäbchens gebracht. Nun lässt man es in der oberen Oxydationsflamme verkohlen, bringt es in die obere Reductionsflamme und zuletzt mit etwas Wasser wie oben auf einer Silbermünze.

Was ist Glaubersalz?

Wie wird Schwefelsäure quantitativ bestimmt?

$K_2S + 2Ag + 2H_2O = Ag_2S + 2KOH + 2H$

$Ag_2S + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + H_2S$

$CuSO_4 + Na_2CO_3 + C = CuCO_3 + Na_2SO_4$

$CuCO_3 + Na_2SO_4 + 4C = CuO + Na_2S + CO_2 + 4CO$

$Na_2SO_4 + 10H_2O$

Durch Hülsfillen — 1 Löbl. Lehrgang folgen

entsteht bei Einwirkung der Schwefelwasserstoff

$Na_2CO_3 + 10H_2O$

$Na_2CO_3 + H_2O$

Eingeschaltet
Natriumreaktion

Kalium färbt die Flamme violett

3. Natriumcarbonat, kohlensaures Natrium, Soda.

$$C\begin{cases} =O \\ -ONa \\ -ONa \end{cases} = CO_3Na_2.$$

Frisch krystallisirt, wasserhelle, durchsichtige Krystalle (Krystallsoda), welche an der Luft durch Verwitterung (?) blind werden und allmälig zu lockerem Pulver zerfallen. Zusammensetzung des krystallisirten und des verwitterten Salzes (?).

Bei sehr gelindem Erwärmen schon schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, welches bei stärkerem Erhitzen unter Kochen entweicht und sich, wenn der Versuch im Reagensrohr ausgeführt wird, im oberen Teil des Rohres in Tropfen verdichtet, während sich ein wasserärmeres Salz als feines Pulver aus der geschmolzenen Masse abscheidet. Bei fortgesetztem Erhitzen entweicht alles Wasser und es bleibt zuletzt wasserfreies kohlensaures Natrium zurück (calcinirte Soda), welches in höherer Temperatur schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

In Wasser löslich, nicht in Weingeist. Krystallisirt aus seiner Lösung in wenig heissem Wasser. Geschmack und Reaction des Salzes (?).

Wird das Salz am Platindraht in die Flamme gebracht, so färbt es diese gelb; betrachtet man die Flamme durch ein blaues Glas von genügender Dicke, so sieht man die Gelbfärbung nicht. Man beobachte die durch eine Mischung von Chlorkalium und Soda verursachte Flammenfärbung durch das blaue Glas. Erkennung von Kalium- neben Natriumsalzen (?).

Die Natriumsalze sind alle in Wasser löslich, mit Ausnahme des sauren pyroantimonsauren Natriums $Na_2H_2Sb_2O_7$. Diese Reaction soll später ausgeführt werden (s. Antimon.)

Auf einem Uhrglase werde ein Tropfen der Lösung von kohlensaurem Natrium mit einem Tropfen Salzsäure und etwas Platinchlorid durch gelindes Erwärmen eingedunstet, jedoch nicht ganz zur Trockene. Aus der concentrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten lange, prismatische, orangegelbe

Krystalle von Natriumplatinchlorid (?) ab, welches in Wasser und Weingeist leicht löslich ist. (Scheidung von Kali und Natron?)

Mit Säuren braust das kohlensaure Natrium auf. Das entwickelte Gas ist farb- und geruchlos, erzeugt mit Ammoniak keine Nebel (Unterschied von ?), färbt feuchtes Lackmuspapier weinrot, welche Farbe beim Trocknen wieder verschwindet. Es ist erheblich schwerer wie Luft und lässt sich wie eine Flüssigkeit aus einem Gefässe in das andere giessen; auf Kalk- oder Barytwasser gegossen bewirkt es einen weissen, in Säuren löslichen Niederschlag (?). Charakteristisch!

Wie vielbasisch ist die Kohlensäure?

Von den **Carbonaten** sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, die der andern Metalle bis auf einige primäre oder saure kohlensaure Salze unlöslich. Kohlensaure Alkalien geben daher mit fast allen Metallsalzen Niederschläge von in Wasser unlöslichen Carbonaten. Man versetze im Reagensrohr geringe Mengen der Lösungen von Chlorbaryum, Chlorcalcium, salpetersaurem Silber mit Sodalösung und formulire die Reactionen.

Die in Wasser nicht löslichen Carbonate lösen sich in Säuren, manche selbst in Kohlensäure. Man löse einen Teil der eben mit Chlorbaryum und Chlorcalcium erhaltenen Niederschläge durch einige Tropfen Salzsäure (?). In Kalkwasser leite man Kohlensäure ein; es findet zuerst Fällung, dann Lösung statt (?). Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich ein Niederschlag ab (?).

Werden alkalihaltige organische Substanzen (Pflanzen) verascht, so entstehen kohlensaure Alkalien. Folgender Versuch ist unter dem Abzug auszuführen: Ein kleiner Porzellantiegel werde zu höchstens $^3/_4$ seines Volumens mit nach Nr. 1 oder auch aus Kaliumcarbonatlösung und Weinsäure dargestellten trocknen Weinstein gefüllt, in ein Drahtdreieck eingesetzt und direkt mit der Flamme zum Glühen erhitzt, so lange sichtbare Dämpfe entweichen. Nach dem Erkalten wird die zurückbleibende Kohle mit wenig Wasser übergossen und durch ein kleines Filter in ein Reagensrohr filtrirt. Ein Teil des Filtrates werde auf einem Uhrglase eingedampft; weisser Salzrückstand (?), der beim Stehen an der Luft Feuchtigkeit

Na_2PtCl_6

$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$

Salzsäure

$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$
$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$
zum Nachweis

$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaCl$
$2AgCl + Na_2CO_3 = Ag_2CO_3 + 2NaCl$

$2\begin{matrix} CHOHCOOH \\ CHOHCOOK \end{matrix} = K_2CO_3 + 5H_2O + 4CO + 3C$

K_2CO_3

$CaCO_3$ $BaCO_3$

$K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + CO_2 + H_2O$

$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$

Natrium ~ Kalium verbunden

Na$_2$SO$_4$ entstehen mit H_2SO_4

CO_2 aus $BaCO_3$ über der Bunsenflamme oder

Erhitzen durch Einleiten der CO_2 in Zimmerform

KOH und wenigen

$KNO_3 = KNO_2 + O$

Kalium

$2KNO_3 + 3C = K_2O + 2NO + 3CO$

$CO + O = CO_2$ Säure NO Gasentwicklung

$K_2O + CO_2 = K_2CO_3$ Kalium karbonat zurück

alkalisch, drückt in Säure auf, mit Calcium ~ Ba Niederschl.

$2KNO_3 + S = 2KNO_2 + SO_2$

anzieht und zerfliesst! Das Filtrat reagirt alkalisch, fällt Calcium- und Baryumsalze weiss (?) und braust mit Salzsäure und Schwefelsäure auf (?). Das dabei entweichende Gas bringe man mit Kalkwasser in Berührung (?).

Was entsteht beim Glühen von Seignettesalz?

Sodafabrikation. Processe von Leblanc und Solvay (?).

Quantitative Bestimmung des Natriums, der Kohlensäure?

4. Kaliumnitrat, salpetersaures Kalium, Salpeter.

$$N\begin{matrix}=O\\=O\\-OK\end{matrix} = NO_3K.$$

Schmilzt leicht beim Erhitzen im Röhrchen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Erhitzt man das geschmolzene Salz stärker, so entwickelt es ein farb- und geruchloses Gas, dessen Natur man erkennt, wenn man einen glimmenden Holzspahn in dasselbe einführt (?). Der Glührückstand, salpetrigsaures Kalium, wird später (Nr. 24) untersucht.

Am Platindraht färbt das Salz die Flamme violett (?).

Erhitzt man etwas Salpeter mittelst des Lötrohrs auf Kohle, so tritt unter Sprühen und Spritzen lebhafte Feuererscheinung ein. Man bringe eine kleine Menge trockenen, gepulverten Salpeters auf die Kohle und berühre das Salz mit einem glimmenden Holzspahn. Die Verbrennung beginnt sofort und wenn man sich beeilt, kleine Mengen von Salpeter in die sprühende Masse nachzutragen, so kann man die Verbrennung längere Zeit unterhalten; ihre Lebhaftigkeit nimmt rasch ab, so dass es leicht gelingt, grössere Mengen des Rückstandes anzusammeln. Zuletzt hält man die Kohle einige Zeit in die Flamme des Bunsen'schen Brenners, so dass der weisse Salzrückstand zum Glühen erhitzt wird. Woher kommt Feuer und Gasentwicklung? Was wird aus dem Salpeter? Was bleibt auf der Kohle zurück? Der Rückstand wird mit dem Messer von der Kohle abgestossen und in wenig Wasser aufgelöst. Verhalten der Lösung gegen Lackmus- und Curcumapapier, gegen Säuren, Calcium- und Baryumsalze zu prüfen (?). — Schwefel wird von geschmolzenem Salpeter oxydirt.

Anwendung der Oxydationsschmelze zum Nachweis von Schwefel in organischen Verbindungen, Schwefelmetallen u. s. w.

Man bringe in ein Reagensglas etwas Salpeter und erhitze solange bis Gasblasen (?) aus der geschmolzenen Masse aufzusteigen beginnen. Dann werfe man einige kleine Stückchen krystallisirten Schwefels in die geschmolzene Masse. Der Schwefel verbrennt mit prächtiger Feuererscheinung (?). Durch Eintauchen des erhitzten Teiles des Reagensrohrs in ein Becherglas mit Wasser wird das Reagensrohr zertrümmert und die Schmelze geht in Lösung. In dieser Lösung weise man die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum nach.

Eine Mischung von Salpeter mit verbrennlichen Substanzen (gepulvertes Blutlaugensalz K_4FeCy_6) detonirt beim Erhitzen (?). Kleine Mengen auf dem Platinbleche zu erhitzen. Anwendung des Salpeters zur Bereitung des Schiesspulvers (?).

Salpeter ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem. Man bereite eine heissgesättigte Lösung und lasse ruhig erkalten. Krystallgestalt, Geschmack, Reaction der Lösung (?). Man stelle mit der Lösung die für Kaliumsalze charakteristischen Reactionen an (?).

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen braust Salpeter nicht auf. Beim Erwärmen entwickeln sich farblose oder schwach gelb gefärbte Dämpfe, welche stechend riechen, Lackmus röten, mit Ammoniak, von dem man einen Tropfen an einem Glasstab an die Mündung des Probirrohres bringt, dicke weisse Nebel erzeugen (?), aber Silbernitrat nicht trüben (Unterschied von ?).

Salpetersäure. In eine kleine, reine und vollständig trockene Retorte bringe man 20 g Salpeter und entferne etwa im Retortenhals haftende Teilchen des Salzes sorgfältig mittels einer Gänsefeder. Dann führe man (Fig. 3) in den Hals ein nicht zu enges, bis in das Innere der Retorte reichendes Glasrohr ein, setze auf dasselbe ein Trichterchen und lasse dadurch 20 g concentrirte Schwefelsäure zu dem Salpeter fliessen. Das Trichterrohr wird dann rasch herausgezogen, so dass in den Retortenhals keine Schwefelsäure tropft. Hierauf stecke man (Fig. 4) den Hals der Retorte in einen kleinen von aussen mit Wasser zu kühlenden Kolben und erwärme unter dem Abzug. Die übergehenden Dämpfe ver-

Prismen, polyg., monokl.
in Wasserstoffsäure Salzsäure, Salpetersäure.

$2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3$

$2HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3$

von HCl

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

$$3\,Sn + 8\,HNO_3 = 3\,Sn(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

$$3\,Sn + \underset{\text{concentr.}}{4\,HNO_3} + H_2O = \underset{\text{metazinnsäure}}{3\,H_2SnO_3} + 4\,NO$$

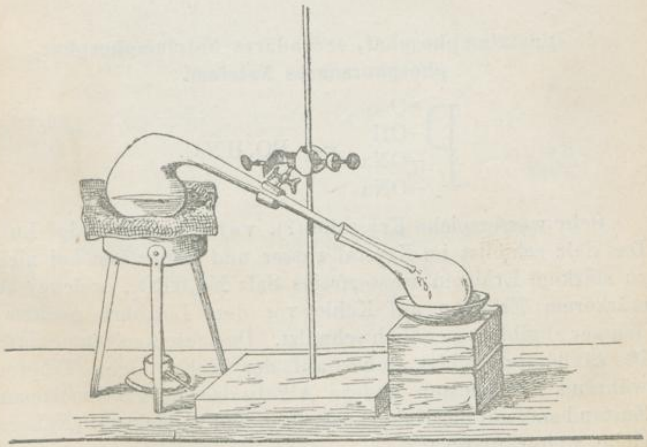
HNO_3 giebt leichter O als selbst ihre Salz-

dichten sich in der Vorlage zu einer schwach gelb gefärbten, bei längerem Erwärmen farblos werdenden Flüssigkeit, welche bei 86° siedet und bei 15° C. das specifische Gewicht 1.53 besitzt; dies ist reine wasserfreie Salpetersäure. Man prüfe ihr Verhalten gegen Metalle (Kupfer, Zinn), gegen organische Substanzen (Kork, Zucker), sowie nach dem Verdünnen mit sehr viel Wasser Geschmack und Reaction.

Fig. 3.

Salpeterlösung werde mit einem Tropfen verdünnter Indigolösung blau gefärbt, etwas concentrirte Schwefelsäure zugesetzt und erwärmt, worauf die Farbe des Indigos verschwindet. Der Indigo wird durch Oxydation zerstört. Salpeterlösung allein ohne Schwefelsäure entfärbt mit Alkalicarbonat neutralisirte Indigo-Lösung nicht, wohl aber Salpetersäure. Verschiedenheit der Salpetersäure und der salpetersauren Salze in ihrem Verhalten gegen oxydable Körper.

Fig. 4.



Zu Salpeterlösung, welche mit ein wenig concentrirter Schwefelsäure vermischt wurde, bringe man ein Stückchen Kupferblech und erwärme; es entwickelt sich anfänglich ein rotes, später farbloses Gas (?); man leite dasselbe in eine Lösung von Eisenvitriol $FeSO_4$, welche dadurch schwarzbraun gefärbt wird (?). Wiederhole den gleichen Versuch unter Anwendung eines Krystalls von Eisenvitriol statt des Kupferstücks (?).

Zu einem Tropfen Salpetersäurelösung giesse man in einem Probirrohr circa 2 ccm reine concentrirte Schwefelsäure und lasse auf diese Flüssigkeit, welche noch warm, aber nicht heiss sein soll, vorsichtig, so dass keine völlige Vermischung eintritt, eine Lösung von Eisenvitriol auffliessen. Braunfärbung an der Berührungsstelle der zwei Flüssigkeiten (?). Bei Spuren von Salpeter: amethystfarbiger Ring. Höchst empfindliche Reaction auf Salpetersäure. Man prüfe die rohe, concentrirte Schwefelsäure.

Man versetze Salpeterlösung mit Natronlauge, Zinkstaub und Eisenfeile und erwärme. Es entwickelt sich Ammoniak, das am Geruch und durch feuchtes Curcumapapier zu erkennen ist (?).

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure?

5. Dinatriumphosphat, secundäres Natriumphosphat, phosphorsaures Natrium.

$$P\begin{cases}=O\\-OH\\-ONa\\-ONa\end{cases} = PO_4HNa_2.$$

Sehr wasserreiche Krystalle (?), verwittern an der Luft. Das Salz schmilzt im Krystallwasser und hinterlässt bei nicht zu starkem Erhitzen wasserfreies Salz Na_2HPO_4, welches bei stärkerem Erhitzen auf Kohle vor dem Lötrohre nochmals Wasser abgibt und endlich schmilzt. Das geschmolzene Salz (?) ist zähflüssig, bildet daher auf der Kohle einen Tropfen, während die meisten andern Alkalisalze in geschmolzenem Zustand sich auf der Kohle ausbreiten und versickern. (Näheres siehe weiter unten.)

$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

$NO + O = NO_2$ nitrat Gas

$FeSO_4 + NO = FeSO_4\,NO$

$6FeSO_4 + 2KNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 +$
$3H_2O + K_2O + 2NO$

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

$\cancel{HNO_3}\ 2NaOH + Zn = Zn(Na)_2 + 2H$

$2KNO_3 + 16H = K_2O + 5H_2O + 2NH_3$

$Na_2HPO_4 + 12H_2O$

$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$

Eckelsch: [illegible]

[illegible]

Ammoniak

$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4 + 2NaCl$

Ba — + — = Ba — + —

Sr — + — = Sr — + —

$CaHPO_4 + 2HCl = CaCl_2 + H_3PO_4$

$CaCl_2 + H_3PO_4 + 2NH_3 = CaHPO_4 + 2NH_4Cl +$

$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + \frac{1}{2}NH_3 + NH_4Cl =$

$Mg(NH_4)PO_4 + Na_2SO_4 + NH_4Cl$

$Mg(NH_4)PO_4$

$2Mg(NH_4)PO_4 + 3H_2SO_4 = 2MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_3PO_4$

$2MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_3PO_4 + 6H_3 = 2Mg(NH_4)PO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$

$FeCl_3 + Na_2HPO_4 = 2NaCl + FePO_4 + HCl$

$FeSO_4 + 3HCl = FeCl_3 + H_3PO_4$

Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt das Salz kein Gas, auch nicht beim Erwärmen, da die Phosphorsäure sehr schwer flüchtig ist.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt aus der concentrirten heissen Lösung beim Erkalten. Die Lösung reagirt alkalisch, obwohl das Salz ein sogenanntes „saures" Salz ist. Welche Verbindungen reagiren im Allgemeinen alkalisch? Was versteht man unter sauren Salzen?

Wie viel basisch ist die Phosphorsäure? Mono-, Bi- und Trimetallphosphate (?). Die Monophosphate sind meist wasserlöslich, die beiden anderen nicht mit Ausnahme derer der Alkalien. Daher werden die meisten Salzlösungen durch phosphorsaures Natrium gefällt.

Calcium-, Baryum-, Strontiumsalze fällen aus einer Lösung von phosphorsaurem Natrium weisse Niederschläge (?). Die wasserunlöslichen Phosphate werden durch Säuren gelöst, und bei der Neutralisation der Säure in der Regel wieder ausgefällt. Man versetze den durch Chlorcalcium und Natriumphosphat erhaltenen Niederschlag mit Salzsäure bis zur Lösung (?) und hierauf wieder mit Ammoniak (?).

Schwefelsaures Magnesium $MgSO_4$ wird in verdünnter Lösung durch Natriumphosphat nicht gefällt. Auf Zusatz von Salmiak und Ammoniak oder, was auf dasselbe hinauskommt,[1]) Salzsäure und soviel Ammoniak, dass die Flüssigkeit schwach darnach riecht, entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat (?). Wasser löst Spuren dieses Salzes auf, in Ammoniakwasser ist es aber ganz unlöslich. Von Säuren, selbst von Essigsäure, wird es leicht gelöst und durch Neutralisation der sauren Lösung mit Ammoniak wieder abgeschieden (?). Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure.

Wenig Ferrichlorid $FeCl_3$ erzeugt in der Lösung des Natriumphosphats einen gelblichweissen, voluminösen Niederschlag (?), dabei nimmt die Flüssigkeit sauere (?) Reaction an. Der Niederschlag ist in starken Mineralsäuren leicht löslich,

---

[1]) Chlorammonium als solches kann in der qualitativen Analyse vollständig entbehrt werden. An Stelle dieses Salzes können immer Salzsäure und Ammoniak Anwendung finden (?).

aber nicht in Essigsäure; man löse ihn in Salzsäure und versetze ihn mit essigsaurem Natrium.

Salpetersaures Silber gibt mit phosphorsaurem Natrium einen gelben Niederschlag (?); prüfe die Reaction der überstehenden Flüssigkeit (?). Der Niederschlag ist in Salpetersäure leicht auflöslich, ebenso in Ammoniak. Aus der salpetersauren Lösung werde er durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak, aus der ammoniakalischen ebenso durch Salpetersäure gefällt. Unlösliche Phosphate färben sich mit salpetersaurem Silber gelb; auszuführen mit ausgewaschenem Ammonium-Magnesiumphosphat.

Ein Tropfen der Lösung von phosphorsaurem Natrium werde mit viel, also etwa einem Cubikcentimeter, einer Auflösung von molybdänsaurem Ammonium dann vorsichtig mit soviel Salpetersäure versetzt, bis der zuerst entstehende weisse Niederschlag (MoO_3) sich wieder gelöst hat. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und lässt beim Erwärmen (nicht Kochen!) einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium — von wechselnder Zusammensetzung, ungefähr $(NH_4)_3PO_4 + 12\,MoO_3$ — fallen. Empfindliche Reaction auf Phosphorsäure. Man filtrire den Niederschlag ab, wasche ihn aus, löse ihn in Ammoniak und fälle die Phosphorsäure mit Magnesiumlösung nach Zusatz von etwas Salzsäure oder Chlorammonium (?).

Trennung der Phosphorsäure. Zu einigen Tropfen phosphorsaurem Natrium gebe man in einem Schälchen einige Zinngranalien und verdünnte Salpetersäure und erwärme auf dem Drahtnetz über einer kleinen Flamme unter Umrühren, bis nahezu alles Zinn in ein weisses Pulver verwandelt ist. Man prüfe eine Probe der filtrirten Flüssigkeit auf Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat; die Flüssigkeit soll dann keine Phosphorsäure mehr enthalten und die geschilderte Behandlung ist so lange fortzusetzen, bis dieser Punkt eingetreten ist. Es soll dabei immer verdünnte Salpetersäure vorhanden sein und es darf nie zur Trockene eingedampft werden (?); die verdampfte Säure muss eventuell zeitweise ersetzt werden. Hierauf wäscht man den Niederschlag, der alle Phosphorsäure enthält, im Schälchen durch Decantation mit heissem Wasser aus, löst

$3 Ag NO_3 + Na_2 HPO_4 = Ag_3 PO_4 + 2 Na NO_3 + H NO_3$

ferner

$Ag_3 PO_4 + 3 H NO_3 = H_3 PO_4 + 3 Ag NO_3$

$2 (NH_4)_3 PO_4 + 3 (Ag_2 O + 2 NH_3)$

$(NH_4)_2 MoO_4 + 2 H NO_3 = 2 NH_4 NO_3 + H_2 O + MoO_3$

ein ~~[illegible]~~ gewaschener HNO_3 frei $Mn_2 O_5$ ein

$12 MoO_3 + 3 NH_4 NO_3 + Na_2 HPO_4 = 2 Na NO_3 + H NO_3$
$+ (NH_4)_3 PO_4 \cdot 12 MoO_3$

$(NH_4)_3 PO_4 \cdot 12 MoO_3 + 24 NH_3 + 12 H_2 O =$
$(NH_4)_3 PO_4 + 12 (NH_4)_2 MoO_4$

$(NH_4)_3 PO_4 + NH_4 Cl + Mg SO_4 = Mg (NH_4) PO_4 +$
$NH_4 Cl + (NH_4)_2 SO_4$

$3 Sn + 4 H NO_3 + 3 H_2 O = 3 H_2 Sn O_3 + 4 NO + 2 H_2 O$

$3 H_2 Sn O_3 + 4 Na_2 HPO_4 + 8 H NO_3 = Sn_3 (PO_4)_4 + 9 H_2 O$
$+ 8 Na NO_3$

$Sn_3 (PO_4)_4$ = dreifach zinnsaures

$Sn_3(PO_4)_4 + 6(NH_4)_2S = 3SnS_2 + 4(NH_4)_3PO_4$

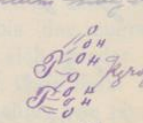
$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$

$Na_4P_2O_7 + 4AgNO_3 = 4NaNO_3 + Ag_4P_2O_7$

$3Na_4P_2O_7 + 2FeCl_6 = 12NaCl + Fe_4(P_2O_7)_3$

Beim Ferrisalz geht das Pyrophosphat in Ortho über, lässt die Orthosäure mit Ammoniak nehmen

$Na_4P_2O_7 + 2NaOH = 2Na_2HPO_4 + H_2O$

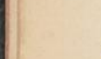


$Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NaCl + NH_4NaHPO_4$

$Na(NH_4)HPO_4 = NH_3 + NaH_2PO_4$

$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O$

$NaPO_3 + AgNO_3 = AgPO_3 + NaNO_3$



$NaPO_3 + CuO = NaCuPO_4$ ↓

unter gelindem Erwärmen in Schwefelammonium und filtrirt. Im Filtrat ist alle Phosphorsäure enthalten. Man säuert mit Salzsäure an, kocht, filtrirt vom Niederschlage (?) ab und versetzt mit Ammoniak und schwefelsaurem Magnesium.

Auf dem Platinblech **geschmolzenes phosphorsaures Natrium** (?) (siehe oben) werde in Wasser gelöst. Die Lösung gibt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag (?), mit Eisenchlorid einen weissen, im Ueberschuss der Alkalisalzlösung löslichen Niederschlag („pyrophosphorsaures Eisenwasser"), mit molybdänsaurem Ammonium und Salpetersäure gibt sie bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag, wohl aber bei längerem Erwärmen oder wenn sie vorher mit Salpetersäure einige Zeit gekocht (?) oder mit Aetznatron auf dem Platinblech geschmolzen war (?). Strukturformel der Pyrophosphorsäure?

Das **phosphorsaure Natrium-Ammonium**, Ammoniumnatriumphosphat, Sal microcosmicum, gewöhnlich schlechtweg Phosphorsalz genannt, $(NH_4)NaHPO_4 + 4H_2O$, erhält man in schönen Krystallen, wenn man eine Lösung von 6—7 Teilen gewöhnliches phosphorsaures Natrium und 1 Teil Salmiak in 2 Teilen kochendem Wasser (Umsetzung?) erkalten lässt; es werde durch Umkrystallisiren (?) aus möglichst wenig kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak gereinigt.

Es verliert beim Erhitzen erst das Krystallwasser, dann Ammoniak und nochmals Wasser (?). Man erhitze etwas Phosphorsalz auf dem Platinblech, bis der geschmolzene Rückstand (?) keine Dampfblasen mehr entwickelt, nach dem Erkalten löst man in Wasser. Diese Lösung gibt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag; mit einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak keinen Niederschlag; gegen molybdänsaures Ammonium verhält sie sich wie die Lösung des geglühten phosphorsauren Natriums; mit Eiweisslösung und etwas Essigsäure versetzt coagulirt sie das Eiweiss, charakteristisch! Strukturformel der Metaphosphorsäure?

Der Schmelzrückstand des Phosphorsalzes löst die meisten Metalloxyde auf (?). Manche Metalloxyde rufen dabei charakteristische Färbungen hervor. Man stelle an Platindrähten einige „Phosphorsalzperlen" her und färbe dieselben

durch Zusatz von sehr geringen Mengen von Kupfer-, Chrom-, Mangan-, Kobalt-, Eisensalzen und Erhitzen sowohl an der heissesten Stelle der Oxydations- als in der Reductionsflamme (?).

Wie wird Phosphorsäure quantitativ bestimmt?

6. Chlorammonium, Salmiak.

$$N\begin{matrix}-H\\-H\\-H\\-H\\-Cl\end{matrix} = NH_4Cl.$$

Verflüchtigt sich vollständig beim Erhitzen im Röhrchen, ohne vorher zu schmelzen, und verdichtet sich in dem oberen, kalten Teil des Rohres wieder zu einer krystallinischen Kruste (Sublimation). Die Ammoniumsalze aller flüchtigen Säuren sind flüchtig, teils wie Salmiak ohne bleibende (?) Zersetzung, teils unter Zersetzung wie die Ammoniumsalze der Sauerstoffsäuren. Die Salze der nicht flüchtigen Säuren verlieren beim Glühen das Ammoniak (phosphorsaures Ammonium); Rückstand? Geschmack, Geruch, Löslichkeit, Reaction des Salmiaks (?). Krystallisation durch Abkühlen der heissgesättigten Lösung und durch Verdunstung; Beobachtung der Formen (?).

Man versetze Salmiaklösung mit Natronlauge (ebenso wirken Kalilauge, Kalk- oder Barytwasser); sie nimmt den scharfen Geruch des Ammoniaks an, welches, aus der Lösung entweichend, mit Salz-, Salpeter- oder Essigsäure, die man an einem Glasstab über die Flüssigkeit hält, Nebel (?) erzeugt, feuchtes Curcumapapier bräunt und rotes Lackmuspapier bläut.

Mit sehr kleinen Mengen von Ammoniaksalzen oder Ammoniak werden diese Reactionen in der angegebenen Form undeutlich. In solchen Fällen macht man das Ammoniak aus seinen Salzen mit Kalkhydrat frei. Man rühre einige Tropfen sehr verdünnter Salmiaklösung in einem kleinen, trockenen Bechergläschen mit soviel trockenem Calciumhydroxyd an, dass die Masse pulvrig ist. Wenn sich dann das Ammoniak auch nicht durch den Geruch und die Nebelbildung mit Säuren zu erkennen geben sollte, so können

	Oxydationsflamme		Reduktionsflamme
Kupfer	grün		weiß
Chrom		grün	
Mangan	violett		farblos
Kobalt		blau	
Eisen	~~rotgelb~~		gelblich

$$NH_4NO_2 = 2N + 2H_2O$$
$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$
$$(NH_4)_2SO_4 = H_2SO_4 + 2NH_3$$

$$(NH_4)_3PO_4 = H_3PO_4 + 3NH_3 + H_2O$$

~~farblos, geruchlos, in H_2O lösl. ~~ in C_2H_5OH ~~unlösl.~~

Oktaeder Würfel

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O$$

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$$

$$Fe_2Cl_6 + 6NH_3 + 6H_2O = Fe_2(OH)_6 + 6NH_4Cl$$

$$CuSO_4 + 2NH_3 = Cu(NH_3)_2SO_4$$

$$2HgCl + 2NH_3 = Hg + HgNH_2Cl + NH_4Cl$$

$$HgCl_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2KCl$$

$$2HgJ_2 + 3KOH + NH_3 + H_2O = NH_2JHg_2O + 3KJ + 3H_2O$$

doch noch die geringsten Spuren durch die nach einiger Zeit eintretende Bräunung eines Stückchens Curcumapapier wahrgenommen werden, welches man mit einem Tropfen Wasser an die convexe Seite eines Uhrglases klebt, mit dem das Becherglas bedeckt wird.

Gepulverter Salmiak werde mit dem 3—4fachen Volumen trockenen Calciumhydroxyds in einem Kölbchen vermengt, unter Zugabe von soviel Wasser, dass die Masse klumpt, und das bei gelindem Erwärmen entwickelte Gas in Wasser geleitet, vergl. Fig. 2; es wird in reichlicher Menge aufgenommen. Diese Lösung, Salmiakgeist, Liquor Ammonii caustici, ist leichter als Wasser, hat den Geruch des Ammoniakgases, reagirt alkalisch und verhält sich gegen Säuren und Salze wie ein kaustisches Alkali (?). Sie ist ein sehr häufig angewandtes Reagens; man benützt sie immer dann, wenn durch ein Alkali eine Säure neutralisirt oder ein Salz zersetzt werden soll (z. B. Eisenchlorid) ohne Einführung eines feuerfesten (fixen) Körpers.

Durch Neutralisation einer Säure mit Ammoniak entsteht das betreffende Ammoniak- oder Ammoniumsalz. Ungefähr 5 ccm verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure werden in einem Schälchen mit soviel Ammoniak (unter Benützung der Ammoniakflüssigkeit auf dem Reagensgestell) versetzt, dass die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagirt. Hierauf dampfe man zur beginnenden Krystallisation ein und lasse erkalten. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle bringe man auf einen Trichter, lasse abtropfen und trockne sie schliesslich durch Abdrücken auf Filtrirpapier.

Ammoniakwasser gibt mit Kupfersulfatlösung einen bläulichen Niederschlag (?), der in mehr Ammoniak sich zu einer blauen Flüssigkeit löst. Mit salzsaurem Quecksilberoxydul entsteht eine schwarze Fällung, ein Gemenge von Quecksilber und unschmelzbarem Präcipitat (Hg_2NH_2Cl). Nessler's Reagens (dargestellt durch Zusatz von Quecksilberchloridlösung zu 5 ccm Jodkaliumlösung, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht; nach einiger Zeit wird filtrirt und das Filtrat mit etwa 10 ccm Kalilauge versetzt) gibt einen braunen Niederschlag von Oxydimerkuriammoniumjodid

($JH_2N\begin{matrix}-Hg\\-Hg\end{matrix}\rangle O$). Sehr empfindliche Reaction, die auch mit einem Tropfen Ammoniak in sehr viel Wasser auszuführen ist.

Ueberschüssige Weinsäure erzeugt in concentrirtem oder kohlensaurem Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag (?).

Platinchloridchlorwasserstoffsäure verhält sich gegen Ammoniak-, wie gegen Kaliumsalze. Die Ammoniumverbindungen mit Weinsäure und mit Platinchlorid sind den entsprechenden Kaliumverbindungen in der Krystallform gleich (isomorph), in der Zusammensetzung analog, im Verhalten sehr ähnlich. Durch Untersuchung des Glührückstandes (?) sind diese Ammoniumverbindungen leicht von denen des Kaliums zu unterscheiden.

Ammoniakwaaser nimmt reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff[1]) auf. 1. Man leite in Ammoniakwasser einen langsamen Strom Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung; es entsteht Ammoniumsulfhydrat $(NH_4)HS$ (?). 2. Man messe zwei gleiche Volumina Ammoniakwasser ab, sättige den einen Teil mit Schwefelwasserstoff und füge den andern zu; dies ist Ammoniumsulfid, Schwefelammonium $(NH_4)_2S$ (?). Durch das Verhalten gegen die Lösungen gewisser Metallsalze lassen sich die beiden Verbindungen unterscheiden. Man prüfe ihr Verhalten z. B. gegen Zinksulfat; mit 1. ist die Fällung von einer Schwefelwasserstoffentwicklung begleitet, bei 2. nicht (?). — Beide Lösungen werden an der Luft sehr rasch durch Oxydation in Folge der Bildung von Polysulfiden gelb (?), später farblos. Die frischbereitete farblose Flüssigkeit entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff ohne, die gelbe mit gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel (?).

Quantitative Bestimmung des Ammoniaks?

---

[1]) Schwefelwasserstoffgas wird im Kipp'schen Apparat durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Schwefeleisen dargestellt. Schwefelsäure darf nicht in die Apparate gegossen werden! Man benütze in der Regel einen langsamen Gasstrom, so dass man die Blasen eben noch zählen kann. Das Gas muss eine mit reinem Wasser beschickte Waschflasche passiren.

$$\begin{matrix} CHOH\ COOH \\ CHOH\ COOH \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CHOH\ COOH \\ CHOH\ COONH_4 \end{matrix}$$

$$PtCl_4\ 2HCl + 2NH_3 = (NH_4)_2\ PtCl_6$$

$$(NH_4)_2\ PtCl_6 = 2NH_4Cl + 4Cl + Pt$$

$$NH_3 + H_2S = (NH_4)HS$$

$$(NH_4)HS + NH_3 = (NH_4)_2S$$

$$ZnSO_4 + 2(NH_4)HS = ZnS + (NH_4)_2SO_4 + H_2S$$

$$ZnSO_4 + (NH_4)_2S = ZnS + (NH_4)_2SO_4$$

$$2NH_4HS + O = (NH_4)_2S_2 + H_2O$$

$$3(NH_4)_2S_2 + O = 2(NH_4)_2S_3 + H_2O + 2NH_3 \text{ etc.}$$

$$(NH_4)_2S + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S$$

$$(NH_4)_2S_2 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S + S$$

1) Einwirkung des NH_3 auf KOH überdestilliert bei Ammoniumsulfat NH_3 und Cretum in einer bestimmten Menge HCl bis nichtgelöstes HCl reicht dann den Rückfluß [illegible]

$(COOK)_2$

$2COOK = K_2CO_3 + CO$

$2COONH_4 = 2CONH_2 + 2H_2O$

$CONH_2 = CN + H_2O$

$K_2C_2O_4 + H_2C_2O_4 = 2KHC_2O_4$

$K_2C_2O_4 + CaCl_2 = CaC_2O_4 + 2KCl$

$CaC_2O_4 + 2HCl = CaCl_2 + H_2C_2O_4$

$CaCl_2 + H_2C_2O_4 + 2NH_3 = 2NH_4Cl + CaC_2O_4$

$CaCl_2 + H_2C_2O_4 \; 2CH_3COONa = CaC_2O_4 + 2NaCl + CH_3COOH$

$K_2C_2O_4 + \cancel{PbCl_2}(CH_3COO)_2Pb = PbC_2O_4 + 2CH_3COOK$

7. Kaliumoxalat, Oxalsaures Kalium.

COOK
·
COOK

Die Oxalsäure ist eine zweibasische, organische Säure $C_2O_4H_2$; Formel des neutralen Kaliumsalzes? Das krystallisirte Kaliumoxalat gibt bei gelindem Erhitzen Wasser ab und verwittert. Bei stärkerem Erhitzen des verwitterten Salzes im Reagensrohr wird ein farb- und geruchloses Gas entwickelt (?). Der Rückstand im Rohr ist durch ein wenig abgeschiedene Kohle grau gefärbt; man prüfe sein Verhalten gegen Wasser, Curcumapapier, Säuren, Chorcalciumlösung. Woraus besteht der Glührückstand?

Das oxalsaure Kalium ist in Wasser sehr leicht löslich, Reaction der Lösung (?). Wird die concentrirte Lösung mit etwas Oxalsäure versetzt, so scheidet sich nach einigen Augenblicken ein viel schwerer lösliches Salz aus, welches sauer schmeckt und reagirt, primäres oder saures oxalsaures Kalium (Sal acetosellae, Sauerkleesalz).

Von den Oxalaten sind die der Alkalimetalle in Wasser löslich (schwer die sauren Salze), die meisten übrigen sind in Wasser schwer oder unlöslich. Die Lösung des Kaliumoxalats gibt daher mit den Salzen der Erdalkalimetalle und der meisten Schwermetalle Niederschläge; durch Mineralsäuren werden die wasserunlöslichen Oxalate unter Zersetzung (?) gelöst.

Chlorcalcium fällt aus der Lösung des Kaliumoxalats weisses, krystallinisches, sehr feinpulvriges, oxalsaures Calcium, unlöslich in Wasser, Ammoniak, Salmiak; löslich in Salz- oder Salpetersäure, nicht in Essigsäure. Aus seiner Lösung in Salz- oder Salpetersäure wird das oxalsaure Calcium durch Ammoniak oder essigsaures Natrium wieder gefällt (?).

Darstellung von freier Oxalsäure (häufig angewandte Methode zur Isolirung organischer Säuren). Man löse 2—3 g oxalsaures Kalium in viel heissem Wasser auf und versetze diese Lösung mit essigsaurem Blei, bis ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr hervorbringt. Das niedergefallene oxalsaure Blei werde abfiltrirt, ausgewaschen, mit Wasser vom Filter in eine Kochflasche abgespritzt und in heissem Wasser

suspendirt. In diese Mischung leite man Schwefelwasserstoffgas, bis bei heftigem und anhaltendem Schütteln des mit der flachen Hand verschlossenen Kolbens sich darin ein Ueberdruck bemerkbar macht und die Flüssigkeit den Geruch des Gases behält. Man filtrirt und dampft das klare Filtrat in einer Porzellanschale bis auf einige Cubikcentimeter ein. Beim Erkalten scheidet sich Oxalsäure in Krystallen ab, welche von der Mutterlauge getrennt und auf Fliesspapier getrocknet werden. Zu prüfen auf Geschmack, Reaction, Verhalten gegen kohlensaure Salze beim Erhitzen. Zusammensetzung der krystallisirten getrockneten Säure (?). Wie wird Oxalsäure im Grossen dargestellt?

Oxalsäure werde in einer trockenen Probirröhre mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt; es tritt lebhafte Gasentwicklung ein ohne Schwärzung. Das Gas (?) ist farb- und geruchlos, es lässt sich an der Mündung des Rohres anzünden und brennt mit blauer Flamme. In Kalk- oder Barytwasser geleitet entsteht ein weisser Niederschlag (?).

Nach Beendigung dieses und der folgenden Abschnitte sind Uebungsanalysen auszuführen. Die Anleitung dazu siehe in den „Tafeln“.

$$PbC_2O_4 + H_2S = PbS + H_2C_2O_4$$

$$K_2CO_3 + H_2C_2O_4 = K_2C_2O_4 + CO_2 + H_2O$$

$$H_2C_2O_4 = H_2O + CO_2 + CO$$

zum Charakter [illegible]

bei [illegible] Glühen entweicht HCl teilweise und es bleibt zuletzt $BaO + BaCl_2$

$2 BaCl_2 + 4 H_2O = BaO + BaCl_2 + 2 HCl + 3 H_2O$

in H_2O löslich in Alkohol nicht, unlöslich, [illegible]

$BaCl_2 + 2 H_2O$

$BaCl_2 + 2 NaOH = Ba(OH)_2 + 2 NaCl$

$BaCO_3$, CO_2 ist in der Lösung in Form

$BaCl_2 + 2 NH_3 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + 2 NH_4Cl$

CO_2 in der Luft [illegible]

$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2 NaCl$

$BaCO_3 + 2 HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$

in H_2SO_4 nicht weil sich der unlösliche $BaSO_4$ bildet

Kohlensaures Ammon [illegible] $NH_4HCO_3 + NH_4NH_2CO_2$

$NH_4HCO_3 + NH_3 = (NH_4)_2CO_3$ [illegible] gibt mit $BaCl_2$

[illegible] Niederschlag $NH_4NH_2CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3$ [illegible] mit H_2O [illegible]

[illegible] Niederschlag

$BaCl_2 + CaSO_4 = CaCl_2 + BaSO_4$

II. Abschnitt.

8. Chlorbaryum.

Im Röhrchen erhitzt verliert es Wasser und schmilzt erst bei hoher Temperatur. Am Platindraht in die Flamme gebracht, färbt es diese grünlich und zeigt nach längerem Glühen alkalische Reaction (?). Schmeckt bitter und salzig; giftig. Löslichkeit in Wasser (?), Alkohol (?), Reaction (?), Krystallisation (?), Zusammensetzung des krystallisirten Salzes (?).

Die concentrirte Lösung des Salzes gibt mit Kali- oder Natronlauge einen voluminösen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen grösstenteils auflöst; die heiss filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten krystallisirtes Baryumhydroxyd (?) aus. Der nicht lösliche Teil der Fällung verdankt seine Bildung Verunreinigungen der alkalischen Lauge (welchen?); er ist nach dem Auswaschen durch Behandlung mit einigen Tropfen Salzsäure zu untersuchen (?).

Ammoniak fällt Chlorbaryum nicht. Lässt man die mit Ammoniak versetzte Lösung an der Luft stehen, so wird sie nach einiger Zeit trübe (?).

Kohlensaure Alkalien fällen aus der Lösung allen Baryt als weissen, in Säuren — nicht in Schwefelsäure (?) — unter Aufbrausen löslichen Niederschlag (?); die Fällung mit gewöhnlichem kohlensauren Ammonium wird erst durch Zusatz von Ammoniak und gelindes Erwärmen vollständig (?).

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze, auch die Lösung von schwefelsaurem Calcium oder Strontium, fällen aus Baryumsalzen alles Baryum als weisses, feinpulvriges, schwefelsaures Baryum, welches fast in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Untersuchung des Baryumsulfates. Gefälltes Baryumsulfat ist sorgfältig (bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction im Waschwasser) auszuwaschen! Durch kohlensaure Alkalien wird das schwefelsaure Baryum in der Kälte zunächst nicht verändert; kocht man aber frischgefälltes Salz längere Zeit mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium oder Natrium, so geht es teilweise in kohlensaures Baryum über. Die Umwandlung ist keine vollständige, weil das entstehende schwefelsaure Alkali wieder im entgegengesetzten Sinne (?) auf das gebildete kohlensaure Baryum einwirkt. Sie lässt sich einerseits gänzlich verhindern dadurch, dass man dem kohlensauren Alkali etwa ein Dritteil schwefelsaures Alkali zusetzt; andererseits kann man die Zersetzung durch kohlensaures Alkali vollständig machen, wenn man nach einigem Kochen das entstandene Alkalisulfat von dem Niederschlag abgiesst und diesen von Neuem mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium kocht. Wird diese Behandlung noch ein- oder zweimal wiederholt, so ist das Baryum vollständig in Carbonat übergeführt, welches nach dem Auswaschen (das Auswaschen mit Wasser muss solange fortgesetzt werden, bis das durchgelaufene Waschwasser durch Chlorbaryumlösung nicht mehr getrübt wird?) in verdünnter Salz- oder Salpetersäure aufgelöst werden kann.

Durch Schmelzen mit der 3—4 fachen Menge von kohlensaurem Kalium oder Natrium, besser mit einer Mischung molekularer Mengen beider Carbonate (?), wird das schwefelsaure Baryum vollständig verändert (?) (»Aufschliessen«). In einem Platintiegel[1]) mische man eine Messerspitze Baryumsulfat mit drei Messerspitzen wasserfreiem Natriumcarbonat und ebensoviel wasserfreiem Kaliumcarbonat (am besten

---

[1]) Platingefässe dürfen nur auf Dreiecken geglüht werden, welche mit Platinblech oder Thonröhren umkleidet sind. Sie dürfen, namentlich glühend, nicht mit Eisenzangen, sondern nur mit Messingpincetten oder Pincetten mit Platinspitzen angefasst werden. Man hüte sich, mit einer russenden Flamme zu erhitzen! Silber-, Blei-, Zinn-, Wismut-, Arsen-, Antimonverbindungen, Aetzalkalien, Aetzbaryt, Kupferoxyd u. a. dürfen nicht in Platingefässen geglüht oder geschmolzen werden, da sie dieselben zerstören! Auch Phosphate wie $Mg_2P_2O_7$ soll man nicht in Platintiegeln glühen.

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = \underset{\text{Niederschlag}}{BaSO_4} + 2\,NaCl$$

$$BaSO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SO_4$$

$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2KCl$

$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + CO_2 + H_2O$

$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$

$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$

$BaS + H_2O + O + 2AgCl = Ba(OH)_2 + Ag_2S$

$BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$
Entwickelt H2S beim Kochen mit Salzsäure

$K_2CrO_4 + BaCl_2 = 2KCl + BaCrO_4$

$BaCrO_4 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_2CrO_4$
(od. 2 HCl)

$(2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2BaCrO_4 + 2KCl + 2HCl)$

oder $BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = BaCrO_4 + 2KCl + H_2CrO_4$

$BaCl_2 + H_2CrO_4 + 2NH_3 = 2NH_4Cl + BaCrO_4$

$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + KCl_2$

$(NH_4COO)_2 + BaCl_2 = Ba(COO)_2 + 2NH_4Cl$

$Ba(COO)_2 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + 2COOH$

$BaCl_2 + H_2SiF_6 = BaSiF_6 + 2HCl$

$BaCl_2 + Na_2HPO_4 = BaHPO_4 + 2NaCl$ dem alkalischen Phosphat

$3BaCl_2 + 2Na_2HPO_4 = Ba_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2HCl$

$Ba_3(PO_4)_2 + 2HCl = BaCl_2 + 2BaHPO_4$

molekulare Mengen) innig zusammen und glühe zuerst über dem Brenner, dann mit dem Gebläse, bis die Schmelze ruhig fliesst, was 10—15 Minuten in Anspruch nimmt. Dann drehe man die Flamme ab und richte noch kurze Zeit einen kalten Luftstrom gegen den Boden des Tiegels. Nach vollständigem Erkalten bringt man den sich leicht ablösenden Inhalt des Tiegels in ein Schälchen, löst unter Erwärmen in Wasser, filtrirt, wäscht heiss vollständig (?) aus, und löst hierauf den auf dem Filter bleibenden Rückstand in Salzsäure. Der wässerige Auszug ist nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbaryum, die salzsaure Lösung des in Wasser unlöslichen Rückstandes mit Schwefelsäure zu prüfen (?).

Durch Glühen in der Reductionsflamme am Platindraht oder am Kohlenstäbchen erleidet das schwefelsaure Baryum eine Veränderung (?). Leuchtfarben. Mit Wasser befeuchtet zeigt der Glührückstand alkalische Reaction und schwärzt Silber (?). Glüht man nochmals am Draht nach Befeuchtung mit Salzsäure, so wird die Flamme grünlich gefärbt, was früher nicht zu bemerken war (?).

Chromsaures und dichromsaures Kalium fällen Baryumsalze gelb (?). Der Niederschlag ist in Wasser nicht löslich, wird aber durch Salz- oder Salpetersäure gelöst; die Fällung durch Kaliumdichromat ist nicht vollständig, das Filtrat gibt mit Ammoniak nochmals einen gelben Niederschlag (?). Gegen kohlensaure Alkalien verhält sich chromsaures Baryum wie das schwefelsaure Salz. Chromsaures Strontium fällt Baryumsalze natürlich ebenfalls.

Oxalsaures Ammonium fällt aus Baryumlösungen weisses oxalsaures Baryum, das leicht in Mineralsäuren (?), ein wenig auch in Essigsäure löslich ist und durch Ammoniak aus diesen Lösungen wieder gefällt wird (?).

Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_6 fällt körniges Kieselfluorbaryum (?), in verdünnten Säuren und Wasser fast unlöslich, in Alkohol ganz unlöslich.

Phosphorsaures Natrium gibt 1. mit Chlorbaryumlösung allein einen weissen, flockigen Niederschlag, während die Flüssigkeit schwach saure Reaction annimmt (?); beim Stehen, schneller beim Erwärmen, mit der Flüssigkeit wird der Niederschlag krystallinisch. Darnach reagirt die über-

stehende Flüssigkeit neutral (?). 2. Mit Chlorbaryum und Ammoniak entsteht ein kleisterähnlicher Niederschlag (?). Beide Baryumphosphate werden leicht von Säuren, selbst von Essigsäure, gelöst; Ammoniak erzeugt in diesen Lösungen einen kleisterähnlichen Niederschlag (?). Man löse die Baryumphosphate 1. und 2. nach völligem Auswaschen in möglichst wenig Salpetersäure, fälle mit Ammoniak und filtrire; das Filtrat von 1. enthält Phosphorsäure, das von 2. nicht (?). — Strukturformel der Baryumphosphate?

Concentrirte Salz- oder Salpetersäure bringen in concentrirten Baryumsalzlösungen krystallinische Niederschläge hervor, welche in Wasser löslich sind (?).

Baryumnitrat und Baryumchlorid sind in Alkohol nicht löslich. (Unterschied von Calcium, resp. Strontium s. u.)

Ausser Chlorbaryum wird von den Baryumverbindungen häufig das Baryumhydroxyd oder Barythydrat als Reagens benützt, dessen Darstellung aus Chlorbaryum oben angegeben wurde. Im Grossen stellt man dasselbe gewöhnlich aus dem Sulfat dar (?). Es ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in Verbindung mit Krystallwasser $Ba(OH)_2 + 8 H_2O$. Diese Krystalle schmelzen beim Erhitzen im Krystallwasser, welches bei Rotglut vollständig entweicht und das Hydrat $Ba(OH)_2$ zurücklässt; dieses verliert selbst beim stärksten Erhitzen kein Wasser, sondern schmilzt bei hoher Temperatur ohne Zersetzung. Das Baryumhydroxyd hat alle Eigenschaften eines kaustischen Alkalis (?), seine wässerige Lösung, Barytwasser, reagirt stark alkalisch und verhält sich gegen Säuren und Salze ähnlich wie Kalium- oder Natriumhydroxyd, nur mit dem Unterschiede, dass viele Baryumsalze in Wasser nicht löslich sind. Man verwendet daher Baryumhydroxyd, wo man eine in Wasser ziemlich lösliche alkalische Basis gebraucht, die durch Fällung leicht wieder zu entfernen ist (?).

Alle in Wasser oder Säuren löslichen Baryumsalze sind giftig.

Quantitative Bestimmung des Baryums?

$3\,BaCl_2 + 2\,Na_2HPO_4 + 2\,NH_3 = Ba_3(PO_4)_2 + 4\,NaCl + NH_4Cl$ neben wenig $Ba_3(PO_4)_2$ [illegible]

$BaHPO_4 + 2\,CH_3COOH = H_3PO_4 + (CH_3COO)_2Ba$

$2\,H_3PO_4 + 3\,(CH_3COO)_2Ba + 6\,NH_3 = Ba_3(PO_4)_2 + 6\,CH_3COONH_4$

~~1) $BaHPO_4 + 2\,HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_3PO_4$~~

~~$3\,Ba(NO_3)_2 + 2\,H_3PO_4 + 6\,NH_3 = Ba_3(PO_4)_2 + 6\,NH_4NO_3$~~

~~$Ba_3(PO_4)_2 + 6\,HNO_3 = 3\,Ba(NO_3)_2 + 2\,H_3PO_4$~~

~~$3\,Ba(NO_3)_2 + 8\,H_3PO_4 + 9\,NH_3 = 8\,Ba_3(PO_4)_2 + (NH_4)_3PO_4 + 6\,NH_4NO_3$~~

1) $BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO$. BaS wird mit Lösung [illegible] zu einem [illegible] $2\,BaS + 2\,H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(HS)_2$ (+ $8\,H_2O$ [illegible])

2) $BaS + CuO + H_2O = CuS + Ba(OH)_2$

1/ $BaHPO_4 + 2\,HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_3PO_4$

$3\,Ba(NO_3)_2 + 3\,H_3PO_4 + 9\,NH_3 = 8\,Ba_3(PO_4)_2 + (NH_4)_3PO_4 + 6\,NH_4NO_3$

2/ $Ba_3(PO_4)_2 + 6\,HNO_3 = 3\,Ba(NO_3)_2 + 2\,H_3PO_4$

$3\,Ba(NO_3)_2 + 2\,H_3PO_4 + 6\,NH_3 = Ba_3(PO_4)_2 + 6\,NH_4NO_3$

viel $BaSO_4$

farbenspielende Krystalle, in Alkohol und Alkohol löslich, unlöslich

$$Ba(OH)_2 + Sr\,Cl_2 = Ba\,Cl_2 + Sr(OH)_2$$

$$Sr\,Cl_2 + H_2SO_4 = Sr\,SO_4 + 2HCl$$

$$Sr\,SO_4 + Na_2CO_3 = Sr\,CO_3 + Na_2SO_4$$

9. Chlorstrontium. + $6H_2O$

Das Salz verhält sich beim Erhitzen wie Chlorbaryum. Am Platindraht färbt es die Flamme carminrot. Das krystallisirte Salz enthält 6 Moleküle Krystallwasser, also mehr als Chlorbaryum. Krystallform, Löslichkeit in Wasser, in Alkohol, Reaction (?). Die alkoholische Lösung brennt mit rotgesäumter Flamme.

Die Lösung des Chlorstrontiums verhält sich gegen Kalium-, Natriumhydroxyd, Ammoniak, kohlensaure, phosphorsaure, oxalsaure Alkalien wie Chlorbaryumlösung.

Barytwasser erzeugt in concentrirten Lösungen von Strontiumchlorid einen Niederschlag (?), der in viel Wasser namentlich in der Wärme sich auflöst.

Verdünnte Schwefelsäure bringt in der Lösung des Chlorstrontiums einen so voluminösen Niederschlag hervor, dass die Flüssigkeit fast zum Gestehen kommt; nach kurzer Zeit, sehr rasch beim Erwärmen, wird der Niederschlag feinpulverig (?). Bei sehr starker Verdünnung erscheint erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, ebenso wenn die zur Fällung dienende Lösung von Schwefelsäure oder schwefelsaurem Salz sehr stark verdünnt ist (z. B. Gypslösung). Strontiumsulfat ist in Wasser merklich löslich, mehr noch in verdünnter Salz- oder Salpetersäure, sowie in Chlornatriumlösung, weniger in verdünnter Schwefelsäure; unlöslich in Alkohol. Durch kohlensaure Alkalien, auch kohlensaures Ammonium wird es schon in der Kälte bei längerem Stehen (12 Stunden) vollständig in Carbonat verwandelt; rascher beim Kochen mit kohlensaurem Natrium (10 Minuten), und diese Umwandlung wird nicht behindert durch die Gegenwart von schwefelsaurem Alkali, da schwefelsaure Alkalien ohne Einwirkung auf Strontiumcarbonat sind (Unterschied von?).

Kaliumdichromat fällt Strontiumsalze nicht, neutrales nur concentrirte Lösungen; eine Lösung von chromsaurem Strontium fällt Baryumsalze.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt die Strontiumsalze nicht, auch nicht auf Zusatz von Alkohol (Unterschied von Baryum).

Chlorstrontium ist in Alkohol löslich. Durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure wird es in Nitrat verwandelt. Dieses ist in Alkohol unlöslich.

Strontiumhydroxyd verhält sich in allen Stücken wie die entsprechende Baryumverbindung, nur ist das erstere schwerer löslich in Wasser. Ebenso zeigen im Allgemeinen die Strontiumverbindungen die grösste Uebereinstimmung mit den Baryumverbindungen, mit welchen sie grösstenteils isomorph sind. Namen, Zusammensetzung, Eigenschaften der häufiger vorkommenden Baryum- und Strontiummineralien (?).

10. Chlorcalcium.

Die Krystalle enthalten soviel Krystallwasser wie das Chlorstrontium (?) und schmelzen schon bei sehr gelindem Erwärmen im Krystallwasser. Chlorcalcium ist isomorph (?) mit Chlorstrontium. Bei stärkerem, vorsichtigem Erwärmen hinterbleibt eine poröse Masse (granulirtes Chlorcalcium), welche schliesslich schmilzt (geschmolzenes Chlorcalcium). Flammenfärbung rotgelb. Das entwässerte Salz erwärmt sich stark beim Befeuchten mit Wasser (?), das krystallisirte Salz löst sich in Wasser unter Kälteerzeugung (?); beide zerfliessen an der Luft (?). Löslichkeit in Alkohol (?). Reaction (?).

Kohlensaure Alkalien geben mit Chlorcalciumlösung kalt einen flockigen, voluminösen Niederschlag (?), bei längerem Stehen oder rasch beim Erwärmen setzt sich der Niederschlag zusammen, indem er in Wasser und Ammoniumsalzen absolut unlöslich wird. Eine Lösung von schwefelsaurem fixen (?) Alkali verändert ihn weder in der Kälte noch beim Kochen (Unterschied von Baryumcarbonat). Beim Glühen verliert das kohlensaure Calcium seine Kohlensäure sehr viel leichter als Strontiumcarbonat (mit einigen Splittern Marmor auf der Kohle auszuführen). Das zurückbleibende Calciumoxyd (gebrannter Kalk) mit wenig Wasser befeuchtet zerfällt unter lebhafter Wärmeentwicklung zu einem weissen Pulver von Calciumhydroxyd, Kalkhydrat oder gelöschtem Kalk, und dieses geht beim Glühen leicht unter Wasserabgabe wieder in wasserfreien Kalk über. Der ge-

$BaSO_4$ Schwerspat Rhombisch
$SrSO_4$ Cölestin "
$BaCO_3$ Witherit Rhombisch
$SrCO_3$ Strontianit "

$CaCl_2 + 6H_2O$ zerfließend, [illegible]
$CaCl_2 + 2H_2O$
$CaCl_2$

Natrol

$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl$
$CaCO_3$ ist entweder amorph oder [illegible]

$CaCO_3 = CaO + CO_2$

$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$

$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\,NaOH + CaCO_3$

$2\,NaOH + CaCl_2 = Ca(OH)_2 + 2\,NaCl$

$Na_2CO_3 + CaCl_2 = CaCO_3 + 2\,NaCl$

$CaCO_3$

$Ca(OH)_2 + 2\,H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2 + 2\,H_2O$

$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$

Rhomboeder: Kalkspath. Rhombische Säulen: Aragonit
Derb krystall: Marmor. Feine der Kreide Thiere
muschelknch

$CaCl_2 + K_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,KCl$

löschte Kalk bildet, mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, die Kalkmilch. Die klare wässerige Lösung des Calciumhydroxyds (zu bereiten durch Schütteln von gelöschtem Kalk mit viel kaltem Wasser und Filtriren) führt den Namen Kalkwasser. Calciumhydroxyd wirkt wie ein starkes (?) Alkali; obwohl es von Wasser nur spärlich gelöst wird, reagirt seine Lösung doch sehr stark alkalisch. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist grösser, als in heissem, weshalb eine kaltgestätigte Lösung sich beim Erhitzen trübt.

Eine verdünnte Lösnng von kohlensaurem Natrium werde unter öfterem Umschütteln und Erwärmen mit Kalkmilch versetzt, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit, in etwas Säure getropft, nicht mehr braust (?). (Darstellung von Aetzkali und Aetznatron.) Die filtrirte Flüssigkeit reagirt stark alkalisch und behält diese alkalische Reaction, wenn sie mit einer verdünnten Chlorcalciumlösung vermischt wird, während eine Lösung von kohlensaurem Natrium mit genügend Chlorcalciumlösung versetzt und erwärmt, die alkalische Reaction vollständig verliert. Unterscheidung von kaustischem und kohlensaurem Alkali (?).

Kalkwasser wird beim Stehen an der Luft allmälig trübe (?), rascher beim Daraufhauchen oder Durchblasen (?). Man leite Kohlensäure aus einem Kölbchen mit Gasleitungsröhre (zu entwickeln mit Marmor und Salzsäure) in Kalkwasser, bis der entstandene Niederschlag vollständig wieder in Lösung gegangen ist (?). Diese Lösung scheidet beim Stehen an der Luft allmälig, beim Kochen rasch allen Kalk als krystallinischen Niederschlag (?) aus. (Kalkgehalt der Quellen-, Fluss- und Mineralwässer.)

Welche Gesteine bestehen aus kohlensaurem Calcium? Dimorphie (?). Isomorphie der Carbonate einerseits von Calcium, Baryum, Strontium, Blei, andererseits von Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan (?).

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze geben mit sehr verdünnten Kalksalzlösungen keinen, mit etwas concentrirteren einen voluminösen, krystallinischen Niederschlag; bei genügender Concentration gesteht die Calciumlösung auf Zusatz von Schwefelsäure zu einem krystallinischen Magma. Der Nieder-

schlag (?) ist krystallwasserhaltig und wird weder beim Stehen noch beim Erwärmen in der Flüssigkeit feinpulverig. Er ist in Wasser merklich löslich, mehr in verdünnter Salz- oder Salpetersäure, unlöslich in Alkohol. Gegen kohlensaure Alkalien verhält er sich wie schwefelsaures Strontium (?). Von dem letzteren unterscheidet er sich durch die beträchtlich grössere Löslichkeit in Wasser, welche durch Zusatz von schwefelsaurem Ammonium noch vermehrt wird (?). Das natürliche schwefelsaure Calcium ist entweder wasserfrei (Anhydrit) oder krystallwasserhaltig (Gyps, Gypsspat, Alabaster, Marienglas). Brennen des Gypses (?). Erhärten des Gypsbreies (?).

Phosphorsaures Natrium erzeugt in den Lösungen der Calciumsalze einen weissen Niederschlag (?), der zuerst sehr voluminös aufgequollen ist, nach einiger Zeit aber sich zusammensetzt und krystallinisch wird. Frisch gefällt ist er leicht löslich in Essigsäure, krystallinisch geworden nicht mehr. In Salz- oder Salpetersäure in beiden Fällen löslich (?). Aus dieser Lösung wird durch Alkalien oder Alkalicarbonate Tricalciumphosphat gefällt. Beim Vermischen mit essigsaurem Natrium bleibt die saure Lösung, wenn sie nicht allzu concentrirt ist, klar.

Natürliches Vorkommen des Calciumphosphats (Phosphorit, Apatit, Knochenasche). Gewinnung von Phosphorsäure und Phosphor aus diesen Mineralien (?). Superphosphat (?).

Zur Scheidung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden hat man zwei Wege. 1. Mittels Zinn und Salpetersäure, vgl. S. 18. — 2. Man benützt die Unlöslichkeit des Ferriphosphats $FePO_4$ in Essigsäure. Die salz- oder salpetersaure Lösung des Phosphats werde mit kohlensaurem Natrium soweit neutralisirt, als ohne Bildung eines bleibenden Niederschlags möglich ist, mit viel Wasser verdünnt und mit essigsaurem Natrium versetzt. Man tropft dann Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit rot geworden (?), erhitzt zum Kochen und filtrirt heiss. Das Filtrat enthält den Kalk etc. und ist frei sowohl von Phosphorsäure als von Eisen (?). Genaueres bei Eisen Nr. 16.

Oxalsaures Ammonium gibt selbst in sehr verdünnten Calciumsalzlösungen (Gypswasser) einen weissen, feinpulvrigen

$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$

$CaSO_4 + 2H_2O$

Gypsum auf 150–200° erhitzt verliert $2H_2O$

Gypsum gibt in Flüssigkeit $2H_2O$ wieder aufzunehmen und stehen lassen zu machen

$2Na_2HPO_4 + 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2HCl$

$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = CaHPO_4 + H_3PO_4 + 2CaCl_2$

$CaHPO_4 + 2HCl = CaCl_2 + H_3PO_4$

$3CaCl_2 + 2H_3PO_4 + 3Na_2CO_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O + 3CO_2 + 6NaCl$

~~Gemisch von~~ Calcium-sulfat und primär $Ca(H_2PO_4)_2$

~~$3CaCl_2 + H_3PO_4$~~

$Ca(PO_4)_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2H_3PO_4$

$3CaCl_2 + 2H_3PO_4 + 2Na_2CO_3 = 3CaCl_2 + 2Na_2HPO_4 + 2H_2O + 2CO_2$

$CaCl_2 + Na_2HPO_4 + CH_3COONa + FeCl_3 = CaCl_2 + FePO_4 + 3NaCl + CH_3COOH$

$(COONH_4)_2 + CaSO_4 = \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}Ca + (NH_4)_2SO_4$

$CaCl_2$

$\begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} Ca + 2HCl = 2COOH + CaCl_2$

$2CaCl_2 + 2COOH_2 = (COO)_2Ca + 2HCl + CaCl_2$

$CaCl_2 + 2NaCOO = (COO)_2Ca + 2NaCl$

$(COO)_2Ca = CaCO_3 + CO$

$CaCO_3 = CaO + CO_2$

Nachweis durch Kali wird 2COOH bestimmt mittel Normal Schwefelsäure und Lösung

$2KMnO_4 + 5COOH/_2 + 3H_2SO_4 =$

$K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$

Niederschlag von oxalsaurem Calcium, welches in Wasser und Ammoniumsalzlösungen unlöslich ist; von Mineralsäuren wird es gelöst, nicht von Essig- und Oxalsäure. Die Fällung eines neutralen Calciumsalzes durch freie Oxalsäure ist daher keine vollständige (?), und die von oxalsaurem Calcium abfiltrirte Flüssigkeit wird durch essigsaures Natrium (?), oxalsaures Ammonium (?), Ammoniak (?) getrübt. Neutrale oxalsaure Alkalien dagegen fällen aus neutralen Calciumsalzlösungen das Calcium vollständig aus (?). Aus seiner Lösung in Säuren wird das Calciumoxalat durch Neutralisation vollständig oder durch Essigsauermachen (wie geschieht das?) fast völlig wieder gefällt. Beim Erhitzen für sich gibt Calciumoxalat zuerst Wasser ab, dann geht es bei gelindem Glühen unter Entwicklung eines mit blauer Flamme brennenden Gases (?) in Carbonat über (?); beim Glühen über dem Gebläse entsteht daraus?

Gegen Kalium- und Natriumhydroxyd, Ammoniak, chromsaure Alkalien, Kieselfluorwasserstoffsäure verhalten sich die Calciumsalze ähnlich wie die Strontiumsalze.

Krystallisirtes salpetersaures Calcium ist in Alkohol und auch in einem Gemisch aus gleichen Raumteilen Alkohol und Aether leicht auflöslich. (Scheidung von Strontium und Baryum.)

Quantitative Bestimmung des Calciums?

Wertigkeit der Metalle der alkalischen Erden, der Alkalimetalle? Welche Gruppen des periodischen Systems bilden sie?

Baryum, Strontium und Calcium bilden die Gruppe der alkalischen Erden, so genannt, weil dieselben in ihrem chemischen Verhalten zwischen den eigentlichen Alkalien und eigentlichen Erden in der Mitte stehen. Mit den Alkalien haben sie die Löslichkeit und alkalische Reaction der Hydroxyde gemein, sie unterscheiden sich aber von diesen durch den geringeren Grad dieser Löslichkeit und durch die Unlöslichkeit der normalen (?) Carbonate und Phosphate, welch' letztere Eigenschaft sie mit den Erden teilen. Die Magnesia steht den eigentlichen Erden sehr viel näher als die drei anderen Oxyde, welche unter sich grosse Uebereinstimmung im chemischen Verhalten zeigen.

	Ba	Sr	Ca
Hydroxyde in kaltem Wasser	löslich	schwer löslich	sehr schwer löslich
„ in heissem „	leichter löslich	als in kaltem	schwerer als in kaltem
„ beim Glühen	ohne Zersetzung schmelzend	schmilzt und verliert schwierig Wasser	schmilzt nicht und wird leicht wasserfrei
Carbonate beim Glühen	nicht zersetzt	schwer zersetzt	leichter zersetzt
„ beim Kochen mit schwefelsaurem Natrium	in Sulfat verwandelt	nicht in Sulfat verwandelt	
Sulfate in Wasser und in Säuren	unlöslich	schwer löslich	merklich löslich
„ mit kohlensaurem Ammoniak kalt digerirt	1 : 80000	1 : 12000	1 : 450
„ mit kohlensaurem und schwefelsaurem Natron gekocht	nicht	vollständig	vollst. } in Carbonat verwandelt
„ mit kohlensaurem Natrium gekocht	gar nicht	vollständig	vollst. } in Carbonat verwandelt
„ „ schwefelsaurem Ammoniak gekocht	unvollständig	vollständig	vollst. } in Carbonat verwandelt
Chromate in Wasser	nicht gelöst	nicht gelöst	gelöst
Oxalate in Wasser	unlöslich	merklich löslich	leichter löslich
Kieselfluormetalle in Wasser und verdünnten Säuren	sehr schwer	schwerer	nicht löslich
„ unter Zusatz von Alkohol	schwer löslich	löslich	löslich
Chloride in absolutem Alkohol	nicht löslich	löslich	löslich
Nitrate in absolutem Alkohol	unlöslich	löslich, besonders warm	leicht löslich
	unlöslich	unlöslich	leicht löslich
Reagens.			
Gypslösung	sofort Fällung	nach einiger Zeit	gar nicht
Strontiumsulfatlösung	gefällt	nicht gefällt	nicht gefällt
Strontiumchromatlösung	gefällt	nicht gefällt	nicht gefällt
Flammenfärbung (bei Gegenwart der 3 Metalle nacheinander durch längere Behandlung unter zeitweisem Befeuchten mit Salzsäure in der Flamme zu erkennen)	gelbgrün	carminrot	gelbrot

1/ $BaCl_2 + H_2PO_4 = BaPO_4 + 2HCl$

$Sr\,Cl_2 + \quad " \quad = Sr\,PO_4 + \quad "$

$Ca\,Cl_2 + \quad " \quad = Ca\,PO_4 + \quad "$

2/ $Sr\,PO_4 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + Na_2PO_4$

$Ca\,PO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2PO_4$

3/ $SrCO_3 + 2HNO_3 = Sr(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$

$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$

$Ca(NO_3)_2$ im Alkohol lös. Chlorf

$Sr(NO_3)_2 + \underset{\text{Gipsbrei}}{CaPO_4} = Sr\,PO_4 + Ca(NO_3)_2$

Calcium, Strontium, Baryum werden von den Alkalien gemeinsam geschieden durch kohlensaures Ammonium unter Zusatz von Ammoniak und Chlorammonium (letzteres um Magnesia in Lösung zu erhalten, siehe Nr. 11). Ihre für die Analyse wichtigsten Eigenschaften sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Scheidung von Calcium, Strontium, Baryum.

Man stelle eine Mischung von ungefähr gleichen Teilen (je eine gute Messerspitze voll) der Chloride her und führe die Scheidung mit je einem Drittel der Mischung nach der 1., 2. und 3. Methode durch.

1. Methode. Diese beruht auf der Verwandlung des Baryums in eine säureunlösliche, des Strontiums und Calciums in eine säurelösliche Form. — Die Lösung der Chloride wird mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure d. h. mit etwas mehr Schwefelsäure versetzt als zur vollständigen Ausfällung der Metalle als Sulfate erforderlich ist. Hierauf wird Flüssigkeit sammt Niederschlag entweder a) mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat und Ammoniak circa 12 Stunden lang kalt zusammengestellt; oder b) mit einer Lösung von 2 Teilen Natriumcarbonat und 1 Teil Natriumsulfat 10—15 Minuten lang gekocht. In beiden Fällen setzen sich Calcium- und Strontiumsulfat in Carbonate um, während Baryumsulfat unverändert bleibt (?). Man filtrire ab, wasche vollständig aus (?) und behandle den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure. Unter Kohlensäureentwicklung gehen Calcium und Strontium als Nitrate in Lösung, während Baryumsulfat zurückbleibt. Letzteres muss nach dem Auswaschen am Platindraht mit Salzsäure befeuchtet eine reine Baryumflamme geben (Identitätsreaction). Die Lösung der Nitrate wird im Schälchen zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol solange ausgezogen, bis der Rückstand eine reine Strontiumflamme gibt. Der in Wasser gelöste Rückstand muss ferner mit Gypslösung [illegible] Fällung (?) geben. Der erste alkoholische Auszug wi[illegible]rsichtig (?) zur Trockne verdampft. Er muss eine reine [illegible]amflamme geben; seine Lösung muss mit Ammoniumoxala[illegible] einen auch

in viel Essigsäure unlöslichen Niederschlag geben. — Das Verfahren ist auch quantitativ.

2. Methode. Diese Methode führt bei sehr exacter Ausführung ebenfalls scharf und schneller als Methode 1 zum Ziel. Die Chloride werden in einem Schälchen viermal mit wenig concentrirter Salpetersäure über einer kleinen Flamme unter dem Abzug zur Trockne eingedampft (nicht überhitzen), wodurch sie in Nitrate verwandelt werden; Prüfung (?). Der trockene Salzrückstand wird viermal mit kaltem absolutem Alkohol ausgezogen. Die Auszüge hinterlassen beim Eindampfen salpetersaures Calcium. Der Rückstand werde getrocknet, im Tiegel geglüht (?) und nach der Auflösung in Salzsäure (?) wieder eingetrocknet, im Reagensrohr sechsmal mit wenig absolutem Alkohol ausgekocht und dekantirt, bis der Rückstand, Chlorbaryum, die reine Baryumflamme gibt. Die alkoholischen Auszüge hinterlassen beim Verdunsten Chlorstrontium (?).

3. Methode. Diese Methode ist besonders geeignet für den schnellen Nachweis von Baryum und Calcium nebeneinander. Bei Anwesenheit geringer Mengen von Strontium ist der Nachweis des letzteren nicht ganz sicher. Die Lösung der Chloride wird mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt bis die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist und darauf schwach ammoniakalisch gemacht (?). Die Flüssigkeit wird dann mit Essigsäure wieder angesäuert (?) und hierauf filtrirt, der Niederschlag ist Baryumchromat. Das Filtrat wird in zwei Hälften geteilt. Die eine Hälfte wird mit Gypswasser versetzt; es fällt — bei geringen Mengen von Strontium erst nach einigem Stehen — Strontiumsulfat. Die andere Hälfte gibt mit Ammoniumoxalat versetzt eine weisse Fällung von in Essigsäure unlöslichem Calciumoxalat.

11. Magnesiumsulfat, schwefelsaures Magnesium, Bittersalz.

Feine Nadeln, luftbeständig, schmilzt bei gelindem Erhitzen im Krystallwasser (wie viel?). Nach dem Abtreiben des Wassers hinterbleibt eine weisse Masse, welche nur in sehr hoher Temperatur zum Schmelzen kommt. Nach heftigem Glühen in der Reductionsflamme bringt der Rückstand, auf

$BaCl_2 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + 2HCl$
$PbCl_2 + \quad " \qquad Pb \quad " \qquad "$
$CaCl_2 + \quad " \qquad Ca \quad " \qquad "$

$Ca(NO_3)_2$ Löslich

$Ba(NO_3)_2 = BaO + 2NO + 3O$
$Pb(NO_3)_2 \quad PbO + \quad " \quad + \quad "$
$BaO + 2HCl = BaCl_2 + H_2O$
$PbO + 2HCl = PbCl_2 + H_2O$

$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2NH_3 = 2BaCrO_4 + 2KCl + 2NH_4Cl$

in der Natur als Kieserit
$MgSO_4 + 7H_2O$ Heinit?

+

wird bildet sich MgO

in Wasser nicht löslich

in CH_3CH_2OH nicht löslich

unverändert, bitter, Geruch

$2\,MgSO_4 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O = MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,NH_3 + Mg(OH)_2$

Kalk. Mg wird

MgS bildet sich durch Erhitzen von Mg mit S

ohne Luftzutritt

$MgS + H_2O = MgO + H_2S$

$5\,MgSO_4 + 5\,Na_2CO_3 + 5\,H_2O = 4\,MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + 4\,H_2O + CO_2 + 5\,Na_2SO_4$

Curcumapapier gelegt und mit Wasser befeuchtet, Bräunung hervor, schwärzt aber Silber nicht (?).

Mit Soda auf Kohle oder auf dem Kohlenstäbchen oder am Platindraht in der Reductionsflamme gibt das Salz Hepar.

Löslichkeit des Salzes in Wasser und in Weingeist, Reaction, Geschmack, Krystallisation (?).

Kalium-, Natriumhydroxyd fällen aus der Lösung des Magnesiumsalzes Magnesiumhydroxyd als voluminösen Niederschlag. In Wasser ist er kaum, immerhin aber soviel auflöslich, dass alkalische Reaction zu bemerken ist. — Vergleiche das Verhalten von Calcium-, Strontium-, Baryumhydroxyd; diese Reactionen sind nicht mit Magnesiumsulfat-, sondern mit Magnesiumchloridlösung anzustellen (?).

Ammoniak verhält sich gegen neutrale Magnesiumsalzlösungen scheinbar ähnlich, indem ebenfalls Magnesiumhydroxyd gefällt wird. Man versetze Magnesiumsulfatlösung zuerst mit einem Ammoniumsalz (Salmiak) oder mit einer Säure (Salzsäure) und Ammoniak; es wird gar keine Fällung eintreten. Es beruht dies darauf, dass die Magnesiumsalze sich mit Ammoniaksalzen zu Doppelsalzen vereinigen, welche durch Ammoniak nicht zersetzt werden. Aus der neutralen Lösung des Magnesiumsulfats wird daher durch Ammoniak das Magnesium nur teilweise, und zwar zur Hälfte (?) als Hydroxyd gefällt, die andere Hälfte bleibt in Lösung (?). Aus Chlormagnesiumlösung fällt nur der dritte Teil (?). Was ist Carnallit?

Aus einer eine genügende Menge Ammoniumsalze enthaltenden Magnesiumlösung wird aus derselben Ursache auch durch fixe Alkalien, ausser sie sind im Ueberschuss, keine Magnesia gefällt. Man versetze Magnesiumsulfatlösung zuerst mit Salzsäure und Ammoniak und dann mit wenig Natronlauge; es tritt keine Fällung ein. Fügt man mehr Natronlauge zu oder kocht, so fällt Magnesiumhydroxyd nieder und bei Ueberschuss von Alkali und fortgesetztem Kochen wird das Magnesium vollständig als Hydroxyd abgeschieden (?). Gefälltes Magnesiumhydroxyd löst sich in Salmiaklösung vollständig auf (?).

Kohlensaure Alkalien erzeugen in der Lösung des Magnesiumsalzes einen voluminösen Niederschlag von basisch kohlensaurem Magnesium (?), welches in Wasser unlös-

lich ist, aber in Salmiak sich löst. Eine mit Salmiak versetzte schwefelsaure Magnesiumlösung bleibt auf Zusatz von kohlensaurem Natrium klar, beim Kochen entsteht Fällung (?).

Die Fällung der Magnesia durch kohlensaures Natrium ist in der Kälte nicht vollständig (?), die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt beim Erhitzen auf's Neue basisches Carbonat fallen (?). — Saure kohlensaure Alkalien geben mit Magnesiumsalzlösungen kalt keinen Niederschlag, beim Kochen fällt ein weisses Salz (?). Magnesia alba löst sich in Wasser bei Einleiten von Kohlensäure (?), beim Erwärmen lässt diese Lösung wieder einen weissen Niederschlag fallen. Das natürliche, kohlensaure Magnesium (Magnesit) ist das normale Salz (?), enthält kein Krystallwasser, ist isomorph mit Kalkspat und wird in ganzen Stücken von Säuren schwer angegriffen.

Man fälle eine grössere Menge von verdünnter schwefelsaurer Magnesiumlösung mit Sodalösung in der Siedehitze, filtrire und wasche den Niederschlag aus; derselbe ist nach dem Trocknen ein lockeres, weisses Pulver (Magnesia alba). Bei gelindem Erwärmen schon verliert die Magnesia alba Wasser und Kohlensäure unter Hinterlassung von Magnesiumoxyd (?), (Magnesia usta).

Die Magnesia ist eine ziemlich starke Basis, welche auch die stärksten Säuren vollständig neutralisirt und die meisten Metalle als Hydroxyde aus ihren Salzlösungen ausfällt (?).

Kohlensaures Ammonium fällt die verdünnte Magnesiumsalzlösung kalt nicht; beim Erwärmen entsteht eine Fällung. Die mit Salmiak versetzte Lösung des Magnesiumsalzes wird durch kohlensaures Ammonium auch beim Erwärmen nicht getrübt (?).

Phosphorsaures Natrium gibt nur mit sehr concentrirter Magnesiumsalzlösung sofort einen Niederschlag (?), in verdünnten Lösungen entsteht erst beim Erhitzen eine Fällung, die überstehende Flüssigkeit reagirt alsdann sauer. Bei Gegenwart von Ammoniumsalz und freiem Ammoniak wird durch phosphorsaures Natrium die Magnesia vollständig als phosphorsaures Ammonium-Magnesium (?) gefällt. Der Niederschlag ist anfangs voluminös, wird aber rasch dichter und krystallinisch, in verdünnter Flüssigkeit wird er

$3\,MgCl_2 + 3\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O = Mg(OH)_2\,MgCO_3$ (Magnesiaalbaster)
$+ Mg(HCO_3)_2 + 6\,NaCl$ (Chlorcalcium)

Durch CO_2 löst Mg carbonat

$MgH_2(CO_3)_2 = MgCO_3 + H_2O + CO_2$

~~$MgH_2(CO_3)_2 = MgCO_3 + H_2O =$~~ $Mg(OH)_2 + CO_2$

Es führt ein Temperatur Kohlensäure haltiger Hydroxid bildet sich

Magnesit = Bittersalz

$FeSO_4 + MgO + H_2O = Fe(OH)_2 + MgSO_4$

weil zugleich ein Doppelsalz entsteht

$MgSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = MgCO_3 + (NH_4)_2SO_4$

~~$MgSO_4 + Na_2HPO_4 = MgHPO_4 + Na_2SO_4$~~

$3\,MgHPO_4 = Mg_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$ beim Glühen

~~$3\,MgSO_4 + 2\,Na_2HPO_4 = Mg_3(PO_4)_2 + 2\,Na_2SO_4 + H_2SO_4$~~

$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_3 = Na_2SO_4 + Mg(NH_4)PO_4$

$2\,NH_4MgPO_4 = \underline{Mg_2P_2O_7} + 2\,NH_3 + H_2O$

quantitative Bestimmung des Mg und der H_3PO_4

$$2\,Mg(NH_4)PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O$$

$$MgO + 2\,NH_4Cl = MgCl_2 + 2\,NH_3 + H_2O$$

Aus $MgCl_2 + 6\,H_2O$ kann $MgCl_2$ nicht wasserfrei erhalten werden

schon nach einigen Augenblicken flimmernd. In sehr verdünnten Lösungen entsteht er erst nach einiger Zeit, die Abscheidung wird befördert durch Reiben an der Glaswand und der Niederschlag setzt sich dann vornehmlich an den geriebenen Stellen an. Von Säuren, selbst Essigsäure, wird er leicht gelöst und durch Ammoniak aus der sauren Lösung wieder gefällt. In Wasser ist er spurenweise löslich, in ammoniakalischem Wasser unlöslich; bei quantitativen Arbeiten wäscht man ihn daher mit verdünntem Ammoniakwasser aus. Beim Glühen des getrockneten Niederschlags entweichen Wasser und Ammoniak und es hinterbleibt pyrophosphorsaures Magnesium $Mg_2P_2O_7$. Letzteres wird von Mineralsäuren ebenfalls gelöst; die kalt bereitete saure Lösung gibt mit Ammoniak keinen Niederschlag (?). Bei längerem Erhitzen der sauren Lösung geht die Pyrophosphorsäure vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure über, die dann durch Ammoniak als Ammoniummagnesiumphosphat wieder fällbar ist. Phosphorsaures Ammoniummagnesium wird durch eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silber unter Gelbfärbung (?) leicht zersetzt, Ammonium- und Magnesiumnitrat gehen in Lösung, die Phosphorsäure bleibt im Rückstand. Mit Magnesiumpyrophosphat entsteht keine Gelbfärbung (?). Das krystallisirte Ammoniummagnesiumphosphat findet sich öfters in Darm- und Harnsteinen, auch scheidet es sich hin und wieder aus dem Harn beim Stehen ab.

Chlormagnesium wird wasserfrei erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Magnesiumcarbonat oder gebrannter Magnesia mit gepulvertem Salmiak (im bedeckten Porzellantiegel auszuführen) als eine leicht schmelzende und beim Erkalten blättrig-krystallinisch erstarrende Masse (?). Zerfliesslich, in Alkohol leicht löslich — (auch Magnesiumnitrat löst sich in Alkohol). Aus der concentrirten Lösung in Wasser krystallisirt $MgCl_2 + 6H_2O$, welches beim Erhitzen schmilzt, sodann Wasser und Salzsäure verliert, nach dem Glühen im Rohr nur mehr teilweise, nach dem Glühen auf der Kohle gar nicht mehr in Wasser löslich ist (?). Charakteristisch, Unterschied von den übrigen alkalischen Erden (?).

Dampft man eine Lösung des Chlormagnesiums mit über-

schüssigem gelbem Quecksilberoxyd ein und erhitzt dann bis zur Verflüchtigung des Quecksilberchlorids, so wird alles Magnesium in das Oxyd verwandelt. Wichtig für die quantitative Trennung der Magnesia von den Alkalien.

Scheidung der Magnesia von den übrigen alkalischen Erden und den Alkalien.

Man löse etwa eine Messerspitze Magnesiumchlorid und Chlornatrium in 5 ccm Gypslösung (als Vertreter der Calcium-Strontium-Baryumgruppe), und führe mit dieser Lösung eine Trennung von Magnesium, Calcium und Natrium aus.

Zu diesem Zwecke versetze man, nachdem für die Anwesenheit von Ammoniaksalz (?) und Ammoniak gesorgt ist (durch Zusatz von etwas Salzsäure und soviel Ammoniak, dass die Flüssigkeit darnach riecht, wobei keine Fällung eintreten darf), mit Ammoniumcarbonat und erwärme (?) gelinde, bis der Niederschlag (?) sich krystallinisch zu Boden gesetzt hat. Hierauf filtrirt man ab. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag werde ausgewaschen, die Waschwasser sollen mit dem Filtrat nicht vereinigt, sondern können weggegossen werden. Dann überzeuge man sich durch Controlreaction (?), dass der Niederschlag thatsächlich das **Ca** enthält. Aus dem Filtrat, welches Magnesium und Natrium enthalten muss, kann in diesem Falle das Magnesium natürlich nicht mit phosphorsaurem Natrium abgeschieden werden. Man verfährt auf folgende Weise. Man dampfe das Filtrat zur Trockene, verjage durch gelindes Glühen die Ammoniumsalze (?), nehme mit wenig Wasser und etwas Salzsäure auf und versetze mit Barytwasser[1]) bis zur alkalischen Reaction, wodurch Magnesiumhydroxyd — was muss der Niederschlag, da die ursprüngliche Substanz Gyps enthielt, noch enthalten? — gefällt wird. Das Filtrat von der Magnesia werde durch Kochen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat vom gelösten Baryt befreit. Nach dem Absitzen wird filtrirt. eingedampft, gelinde geglüht (?) und im Rückstand (?) schliesslich auf **Na** geprüft.

---

[1]) Zur quantitativen Trennung wird Quecksilberoxyd statt Baryt angewendet.

$$(NH_4)_2CO_3 + CaPO_4 = (NH_4)_2PO_4 + CaCO_3$$

$Zn + O = ZnO$

$2\,ZnCO_3 + 3\,Zn(OH)_2$ bei Zinkkarbonat

$Zn + H_2O = ZnO + 2H$ $\quad$ $ZnO + Zn(OH)_2$

$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$

$Zn : ZnSO_4 + 7H_2O = 10 : x$

$65 : \cancel{161} = 10 : x$

$x = \frac{\cancel{1610}}{65} = 25$

$Zn : 2H = 65 : x$ $\quad$ $Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

$x = \frac{130}{65} = 2{,}0\,H$

$3\,Zn + 8\,HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2\,NO + 4H_2O$

$4\,Zn + 10\,HNO_3 = 4\,Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

$ZnSO_4 + 7H_2O$ $\quad$ Schwefelsaures

Salz

III. Abschnitt.

12. Zink.

Das Zink schmilzt vor dem Lötrohr auf Kohle (430°), und verbrennt dann mit bläulichweisser Flamme unter Bildung von weissen Nebeln, lana philosophica (?). Die Kohle überzieht sich dabei mit einem in der Hitze gelben, nach dem Erkalten weissen „Beschlag“ (?). Beim Liegen an der Luft überzieht sich das Metall mit einer Schicht von basischem Carbonat (?).

Granulirtes Zink, Stangenzink, Zinkstaub (?).

Mit nicht oxydirenden Säuren (?) entwickelt es Wasserstoffgas (?); es wird um so leichter gelöst, je unreiner es ist (?). Man tauche ein Stückchen chemisch reines Zink in verdünnte Schwefelsäure. Es tritt keine Gasentwicklung ein. Umwickelt man aber das Zink mit einem Platindraht, so wird an diesem sofort Wasserstoff frei (?). Granulirtes Zink und Salzsäure, Zink und verdünnte Schwefelsäure (?). Wie viel Gramm Sulfat bekommt man aus 10 g Zink? Wie viel Gramm Wasserstoff werden durch 65 g Zink entwickelt?

Ein Stückchen granulirtes Zink werde mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und vorsichtig erwärmt (?).

Von verdünnter kalter Salpetersäure wird Zink ohne Gasentwicklung unter Bildung von verschiedenen Reductionsproducten (?), von starker Salpetersäure unter Entwicklung von niederen Oxyden des Stickstoffs gelöst (?). Zu den folgenden Reactionen werde eine Lösung von Zinksulfat benutzt.

Zinkvitriol. Zusammensetzung und Krystallform, Löslichkeit in Wasser, Geschmack (?). Giftig, brechenerregend. Reaction der Lösung (?).

Alkalilaugen erzeugen einen weissen, voluminösen Niederschlag von Zinkhydroxyd (?), löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels (?). Das Zinkhydroxyd, von dem sich die Zinksalze ableiten, ist eine schwache Basis. Gegen starke Basen verhält sich dagegen das Zinkhydroxyd wie eine schwache Säure, indem es sich in Alkalilaugen auflöst: Zinkate. In Alkalien, besonders Natronlauge, löst sich deshalb metallisches Zink (Zinkstaub) beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung ebenfalls zu Zinkat. In den Zinkaten spielt das Zinkhydroxyd die Rolle der Säure, das Alkali die der Basis. Die concentrirte Lösung der Zinkate bleibt beim Kochen klar.

Ammoniak fällt, in geringer Menge zugesetzt, Zinkhydroxyd, der geringste Ueberschuss von Ammoniak löst den Niederschlag wieder auf (?). (Unterschied von Magnesiumsalzen.) Saure oder mit Ammoniumsalzen versetzte Lösungen von Zinksalzen werden durch Ammoniak überhaupt nicht gefällt (?). (Analogie mit Magnesiumsalzen.)

Alkalicarbonate fällen in der Siedehitze und bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen (?) alles Zink als im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliches basisches Carbonat (?). Ammoniumcarbonat ruft denselben Niederschlag hervor, welcher sich jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auflöst (?). (Unterschied von Magnesiumsalzen.) Zinkcarbonat verhält sich beim Glühen wie Magnesia alba (?); Zinkoxyd (Zinkweiss, Verwendung als Malerfarbe).

Schwefelwasserstoff[1]) fällt aus der Lösung des Zinkvitriols etwas Schwefelzink. Bei Gegenwart von freien Mineralsäuren: Salzsäure, Schwefelsäure erfolgt keine Fällung. Dagegen wird aus essigsaurer (schwefelcyanwasserstoffsaurer, citronensaurer) Lösung alles Zink als weisses Zinksulfid abgeschieden (?) (charakteristisch!), unlöslich in Essig-

---

[1]) Vgl. Seite 22, Anmerkung. Für diese und die ähnlichen Reactionen auf andere Metallsalze bediene man sich statt des Schwefelwasserstoffgases des sogen. Schwefelwasserstoffwassers, von welchem man sich einen kleinen Vorrat durch Sättigen von destillirtem Wasser mit Schwefelwasserstoff darstelle und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahre. Diese Lösung ist so lange brauchbar, als sie stark nach dem Gase riecht.

$$2KOH + ZnSO_4 = K_2SO_4 + Zn(OH)_2$$
$$Zn(OH)_2 + 2KOH = (KO)_2Zn + 2H_2O$$

$$Zn + 2NaOH = (NO)_2Zn + H_2\uparrow$$

$$ZnSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O = (NH_4)_2SO_4 + Zn(OH)_2$$
$$Zn(OH)_2 + 2NH_3 = Zn(ONH_4)_2$$

$$5ZnSO_4 + 5Na_2CO_3 + 3H_2O = ZnCO_3 + 3Zn(OH)_2 + 5Na_2SO_4 + 3CO_2$$

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4$$

$(Na)_2 Zn + H_2 P = Zn P + 2 NaOH$

$(NH_4)_2 S + Zn SO_4 = Zn S + (NH_4)_2 SO_4$

$Fe Cy_6 K_4 + 2 Zn SO_4 \{ 2 K_2 SO_4 + Fe Cy_6 Zn_2 \}$

~~$Zn (CN)_2 \cdot (HCN)_2 + Fe SO_4$~~

von $Zn O$

$Zn \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > Bo$

1) wie oben mit Ferrocyankali und Ferricyanid ausgefällt wird durch $H_3 BO_3$
in die 2 Zn Gruppe
2) Elektrolyt. Zink
3) als Zinkoxyd Gewinnung Elektrolyt.
Zinkoxyd liefert
1) Galmei 2) Zinkspat (Zinkkarbonat) 3) Zinkblende
als $Zn O$ oder $Zn S$

$Al \begin{matrix} = SO_4 \\ - SO_4 \\ = SO_4 \end{matrix} + 18 H_2 O$

$Al_2 (PO_4)_3 + 4 C = Al_2 O_3 + 3 PO_2 + 4 CO$

säure etc., löslich in Mineralsäuren. Auch aus Zinkatlösung wird durch Schwefelwasserstoff alles Zink als Sulfid gefällt.

Schwefelammonium fällt alles Zink als Zinksulfid (?); die Abscheidung dieses Sulfids wie der übrigen Sulfide der Metalle der Schwefelammoniumgruppe wird befördert durch den Zusatz von Chlorammoniumlösung.

Ferrocyankalium $FeCy_6K_4$ gibt einen weissen Niederschlag (?).

Wasserfreies Chlorzink ist unzersetzt flüchtig.

Alle Zinkverbindungen liefern für sich oder mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt einen nichtflüchtigen, in der Hitze gelben, nach dem Erkalten weissen Beschlag ohne Metallkorn (?).

Zinkoxyd und viele andere Zinkverbindungen geben mit einer sehr verdünnten Lösung von Kobaltnitrat befeuchtet und stark geglüht eine grüne Masse, Rinmann's Grün, grüner Zinnober (?). Nur bei grösseren Substanzmengen sichere Reaction. Ausführung: In einem Uhrglas wird verdünnte Zinksalzlösung mit wenigen Tropfen Kobaltnitrat schwach rosa gefärbt. Mit dieser Lösung tränkt man einen Streifen Filtrirpapier, trocknet und zündet ihn an; er hinterlässt eine schön grün gefärbte Asche.

Quantitative Bestimmung des Zinks? In welche Gruppe des periodischen Systems gehört Zink?

Mannigfache Analogie des Zinks mit dem Magnesium. Uebergang von den Leicht- zu den Schwermetallen.

Welches sind die wichtigsten Zinkerze? Wie wird das Zink im Grossen dargestellt? Verwendung des Zinks in der Analyse (?). Welches sind die Verunreinigungen des gewöhnlichen Zinks?

13. Aluminiumsulfat, schwefelsaures Aluminium, schwefelsaure Thonerde.

Strukturformel? Weisse, krystallinische Masse. Im Rohr erhitzt schmilzt sie und gibt erst Wasser, darnach saure Dämpfe aus; beim Erhitzen auf der Kohle hinterbleibt reines Aluminiumoxyd frei von Schwefelsäure oder Schwefel, un-

schmelzbar, in der Glühhitze leuchtend. Mit sehr verdünnter Kobaltsolution befeuchtet und nochmals stark geglüht blaue, unschmelzbare Masse, Thénard's Blau. Eleganter nach dem für Rinmann's Grün beschriebenen Verfahren.

Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Reaction, Geschmack (?). Anwendung in der Färberei.

Aus den Lösungen der Aluminiumsalze fällt Ammoniak Aluminiumhydroxyd als farblosen, kleisterähnlichen, etwas durch scheinenden Niederschlag, der im Ueberschuss von Ammoniak so gut wie unlöslich ist; die Unlöslichkeit wird durch Ammoniumsalze nicht aufgehoben. Erwärmt man die mit Ammoniaküberschuss versetzte Lösung, bis der Geruch nach Ammoniak fast oder ganz verschwunden, so ist die Fällung quantitativ.

Aluminiumhydroxyd ist eine sehr schwache Basis. Säuren werden durch dasselbe nicht vollständig neutralisirt, daher alle Thonerdesalze, auch die sogenannten basischen, soferne sie nur in Wasser löslich sind, sauer reagiren. Beim Glühen verlieren die Salze ihre Säure, wenn diese nicht, wie z. B. Phosphorsäure, feuerbeständig ist. Mit Kohlensäure bildet sie für sich keine Verbindungen, wohl aber existirt ein Thonerdekaliumcarbonat. Aus Ammoniumsalzen treibt die Thonerde auch beim Kochen kein Ammoniak aus.

Kalium-, Natriumhydroxyd fällen gleichfalls Aluminiumhydroxyd, lösen dasselbe aber im Ueberschuss zugesetzt leicht wieder auf. Neutralisirt man die alkalische Lösung durch irgend eine Säure, so fällt das Hydroxyd wieder aus, ein Ueberschuss von Säure bringt es jedoch sofort wieder in Lösung und aus dieser sauren Lösung ist es durch Alkalien oder Ammoniak wieder gallertartig durchscheinend fällbar u. s. f. Salmiak und andere Ammoniumsalze schlagen aus der alkalischen Lösung das Aluminiumhydroxyd gleichfalls nieder, bei längerem Kochen vollständig (?). Auch durch Sättigen mit Kohlensäure lässt die alkalische Lösung das Hydroxyd fallen (?). Fabrikation von Soda aus Kryolith? — Starken Basen gegenüber verhält sich demnach die Thonerde wie eine Säure, sie löst sich in alkalischen Laugen und treibt beim Glühen mit kohlensauren Alkalien Kohlensäure aus unter Bildung von Thonerdesalzen, in welchen die Thon-

$$Al \begin{matrix} = O \\ - O \\ - O \\ = O \end{matrix} \Big\} \text{ bis}$$

$+ H_2O$ gibt gelöst

$$Al_2(PO_4)_3 + 6\,NH_3 + 6\,H_2O = 3(NH_4)_2(PO_4) + 2\,Al(OH)_3$$

$$Al_2(PO_4)_3 + 6\,KOH = 3\,K_2(PO_4) + 2\,Al(OH)_3$$

$$Al(OH)_3 + 3\,KOH = (KO)_3Al + 3\,H_2O$$

$$(KO)_3Al + 3\,NH_4Cl = Al(OH)_3 + 3\,KCl + 3\,NH_3$$

$$2(KO)_3Al + 3\,CO_2 + 3\,H_2O = 3\,K_2CO_3 + 2\,Al(OH)_3$$

$$2\,Al(OH)_3 + 3\,K_2CO_3 = 2(KO)_3Al + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

bei Glühen

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

$$6KHPO_4 + Al_2O_3 = 2K_3Al_2(PO_4)_3 + 3H_2O$$

$$Al_2(PO_4)_3 + 3BaCO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3BaPO_4 + 3CO_2$$

$$Al_2(PO_4)_3 + 6CH_3COONa = 3Na_2PO_4 + 2Al(CH_3COO)_3$$

$$Al(CH_3COO)_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 6CH_3COOH$$

$$3Na_2HPO_4 + Al_2(PO_4)_3 = Al_2(HPO_4)_3 + 3Na_2PO_4$$

$$Al_2(HPO_4)_3 + 12KOH = 3Na_2HPO_4 + 2(KO)_3Al + 6H_2O$$

erde die Säure ist: Aluminate. Manche Mineralien aus der Gruppe der Spinelle sind solche Aluminate, wie z. B. Spinell Al_2O_4Mg, Gahnit Al_2O_4Zn, Chrysoberyll Al_2O_4Be, welche sich von dem Hydroxyd $AlO(OH)$ ableiten.

Das gefällte Aluminiumhydroxyd ist farblos, nach dem Trocknen hornartig, meist gelblich bis grau, in Wasser ganz unlöslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Beim Erhitzen gibt es leicht Wasser ab und geht in wasserfreies Oxyd über, welches, wenn es nur schwach geglüht wurde, in Säuren oder in Alkalien leicht auflöslich ist. Durch heftiges Glühen wird es aber in Säuren und Alkalien unlöslich, wie die krystallisirte Thonerde, die als Korund, Saphir, Rubin, Smirgel vorkommt. Bei anhaltendem Erwärmen mit concentrirter Salzsäure oder einer Mischung von gleichen Volumteilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser wird die geglühte Thonerde allmälig gelöst, auch durch Schmelzen mit sauren schwefelsauren, kohlensauren oder ätzenden Alkalien geht sie in lösliche Verbindungen (?) über.

Durch in Wasser aufgeschlämmtes kohlensaures Baryum wird das Aluminium aus seinen Salzen schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig als Hydroxyd gefällt. Man weise im Niederschlag Aluminium nach (Unterschied von Zink). Auch Schwefelammonium fällt Hydroxyd (?).

Setzt man zu einer Lösung von Aluminiumsulfat oder Chlorid, die keine überschüssige Säure enthält, Natriumacetat im Ueberschuss und kocht, so fällt Aluminiumhydroxyd nieder.

Phosphorsaures Natrium fällt voluminöses Aluminiumphosphat (?), löslich in ätzendem Alkali (?), unlöslich in Essigsäure. Türkis (?).

Einfluss organischer Substanzen auf die Fällung der Aluminiumsalze. Setzt man einer Aluminiumsalzlösung Weinsäure, Citronensäure oder Zucker in genügender Menge zu, so wird die Thonerde weder durch ätzende oder kohlensaure fixe Alkalien, noch durch Ammoniak, kohlensaures oder Schwefelammonium gefällt. Um in einer solchen Lösung die Thonerde nachzuweisen, muss man durch Abdampfen und Glühen die organische Substanz zerstören und aus dem Glührückstand durch die oben angegebenen Mittel die Thonerde in Lösung bringen. Wichtig!

Alaun. Charakteristisch für das Aluminiumsulfat ist die Eigenschaft, sich mit Kaliumsulfat zu einem Doppelsalz (?) zu vereinigen: Alaun. Man versetze eine concentrirte Aluminiumsulfatlösung mit einer concentrirten Lösung eines beliebigen Kaliumsalzes. Nach einiger Zeit entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Kalialaun, der beim Erhitzen in der Flüssigkeit sich löst, beim Erkalten aber wieder auskrystallisirt. Zusammensetzung des Alauns, Strukturformel, Krystallwassergehalt, Krystallgestalt, Geschmack (?). Wechselwirkung zwischen Chlorkalium und schwefelsaurem Aluminium zu formuliren! Anwendung in der Medicin (als adstringirendes Mittel) und in der Technik. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt der Alaun zunächst im Krystallwasser und bildet schliesslich eine weisse, voluminöse Masse, gebrannter Alaun.

Alaune in weiterem Sinne: Doppelsalze, worin das Aluminium durch andere dreiwertige Metalle, wie Eisen oder Chrom, das Kalium durch andere Alkalimetalle oder Ammonium ersetzt ist.

Wasserfreies Chloraluminium (wie wird dieses dargestellt?) ist flüchtig und sublimirbar. Erhitzt man ein Gemenge von Aluminiumsalz und Chlorammonium zum Glühen, so verflüchtigt sich das Aluminium teilweise als Chlorverbindung. (Beachtenswert bei der quantitativen Bestimmung?). Eine wässerige Lösung von Aluminiumchlorid bekommt man durch Auflösen des Hydroxyds in Salzsäure oder Zersetzung des Sulfats mit Chlorbaryum.

Quantitative Bestimmung des Aluminiums? In welche Gruppe des periodischen Systems gehört das Element? Metallisches Aluminium löst sich in verdünnter Salzsäure und auch in Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung. Es wirkt stark reduzirend namentlich bei Gegenwart von etwas Quecksilber.

Man digerire Aluminiumfeile mit Quecksilberchloridlösung, dekantiers und gebe zu dem Metall eine Lösung von Salpeter (etwa eine Messerspitze) in wenig Wasser. Beim Erwärmen entweicht Ammoniak? Wie verhält sich Aluminium gegen die in den natürlichen Wässern gelösten Salze?

$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$ = Kali-Alaun

$Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$ Chrom-Alaun

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$ Eisen- "

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$ Eisen-Ammoniak-Alaun

$Cr_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$ Chrom- " "

Oktaeder, Gestalt zusammengesetzt

$Al(OH)_3 + 3(NH_4)Cl = AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O$

3 Ca Zeuge mit NH_3

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$$

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$$

$$MnCl_4 = MnCl_2 + 2Cl$$

$$2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2Cl + 2H_2O$$

Vergleichende Uebersicht der wichtigsten Eigenschaften der

Alkalien	alkalischen Erden	Erden
	Die Metalle sind	
einwertig.	zweiwertig.	dreiwertig.
	Zersetzen das Wasser und oxydiren sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur	
lebhaft.	langsam.	gar nicht.
	Die Hydroxyde sind in Wasser	
sehr leicht löslich mit stärkster alkalischer Reaction.	löslich, mit von Baryt zu Magnesia abnehmender Leichtigkeit: alkalische Reaction.	nicht löslich, keine Reaction auf Pflanzenfarben.
	Die Sulfide werden von Wasser	
gelöst ohne Zersetzung mit alkalischer Reaction.	gelöst mit alkal. Reaction unter geringerer oder grösserer Zersetzung (?).	in Lösung nicht existenzfähig (?).
	Die Carbonate sind in Wasser	
leicht löslich mit alkalischer Reaction	unlöslich	existiren nicht
	und verlieren in der Glühhitze die Kohlensäure	
nicht.	mit von Baryt (nicht zersetzbar) zu Magnesia zunehmender Leichtigkeit.	—
	Die Chlormetalle werden in der Glühhitze durch Wasserdampf	
nicht zersetzt.	teilweise zersetzt.	vollständig zersetzt (?).

14. Mangandioxyd, Mangansuperoxyd, Braunstein, Pyrolusit.

Graphitschwarz, strahlig-krystallinisch, als Pulver grauschwarz. Für die Technik wichtigstes (?) Manganmineral. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entweicht Sauerstoff. Mit Salzsäure entsteht ein unbeständiges Manganchlorid (?), das beim Erwärmen in Manganchlorür und Chlor zerfällt.

Darstellung von **Chlor.** Man stelle zuerst den Apparat Fig. 2 zusammen und bringe ihn unter den Abzug. Dann reibe man einen Theelöffel Chlornatrium mit der gleichen Menge Braunstein in einer Reibschale zusammen, bringe das Gemenge in ein Kölbchen und übergiesse es mit einer Mischung gleicher Volumina Wasser und concentrirter Schwefelsäure. Bei gelindem Erwärmen mit einem kleinen

Flämmchen entweicht nicht farbloser Chlorwasserstoff (?), sondern gelbgrünes Chlorgas (?) von erstickendem Geruch. Das Gas bleicht feuchtes Lackmuspapier und bräunt mit Jodkaliumlösung befeuchtetes Papier (?). Das Gas werde in ein mit Wasser gefülltes Reagensrohr mittels eines bis auf dessen Boden reichenden Gasleitungsrohres eingeleitet. (Einen anderen Theil des Gases leite man in Sodalösung s. u.) Das Wasser färbt sich gelblich, indem es etwas von dem Gase löst, aber viel weniger als Chlorwasserstoff. Die Lösung, Chlorwasser, hat Farbe, Geruch und chemische Eigenschaften des Chlorgases. Sie wirkt energisch oxydirend, indem sie organische Farbstoffe (Indigo, Lackmus) bleicht, niedere Oxyde in höhere verwandelt (schweflige Säure, Eisenoxydul u. a.) und viele Metalle (Gold, Platin) auflöst (?). (Man bewahre eine Portion Chlorwasser für die Reactionen mit Brom- und Jodkalium in einem gutschliessenden Stöpselglas im Dunkeln (?) auf.)

Chlor entsteht immer, wenn Salzsäure mit gewissen oxydirenden Mitteln (?) behandelt wird. Wie stellt man nach dem obigen Principe Chlor ohne Anwendung von Schwefelsäure dar? — Man versetze Salpeterlösung mit Chlornatrium und concentrirter Schwefelsäure, beim Erwärmen wird Chlor entwickelt (?). Nachweis des Chlors. Salpeterlösung allein ohne Schwefelsäure entwickelt mit Chlornatrium kein Chlor, wohl aber besitzt Salpetersäure diese Fähigkeit (?), sowie Salpetersäure mit Salzsäure, Königswasser.

Man stelle **Manganochlorid** dar; Nebenproduct Unterchlorige Säure. Man erwärmt in einer Kochflasche 20 g feingeriebenen Braunstein mit 200 g roher Salzsäure und leitet das entwickelte Gas in eine Auflösung von 60 g Krystallsoda in 200 g Wasser. Wenn kein Chlor mehr entwickelt wird, erhält man den Inhalt der Kochflasche unter dem Abzuge im Sieden, bis die Flüssigkeit hellbraungelb geworden ist (?), dampft dann in einer Porzellanschale zur Trockene ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und filtrirt. Mit dieser Lösung sind die unten folgenden Reactionen anzustellen.

Unterchlorige Säure. Die Auflösung des Chlorgases in kohlensaurem Natrium (was enthält sie?) ist zu prüfen auf ihr Verhalten gegen Säuren, Pflanzenfarbstoffe (Lackmus,

$Cl + KJ = KCl + J$

$Pt + 4Cl + 2H_2O = PtO_2 + 4HCl$

$PtO_2 + 4HCl = PtCl_4 + 2H_2O$

$6HCl + 2HNO_3 = 6Cl + 2NO + 4H_2O$

$2KNO_3 + 6NaCl + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + 6Na_2SO_4$
$+ 2NO + 6Cl + 4H_2O$

$MnO_2 + 4H_2Cl = MnCl_2 + 2Cl + 2H_2O$

$+ H_2O = 2NaCl + 2HClO + CO_2$

$Na_2CO_3 + 4Cl = \cancel{2NaClO + CO_2}$

$2\cancel{NaO}\ ClO + 2HCl = 2NaCl + H_2O + 2Cl$

bleicht Lackmus Nr

$MnCl_2 + NaClO + H_2O = MnO_2 + NaCl + 2HCl$

CH_3COO
CH_3COO $Pb + NaClO + H_2O = 2CH_3COOH + NaCl + PbO_2$
entfärbt Lauge

$MnCl_2 + 2NaClO + H_2O = Mn(OH)_2 + 2NaCl + Cl_2O$
Durchleiten von Cl in kalte Hydroxyde

zuerst Lösung dann Lösung
CO_2 verursacht $HClO$

$MnCl_2 + 2KOH = Mn(OH)_2 + 2KCl$

$Mn(OH)_2 + xNH_4Cl = MnCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$
$Mn(OH)_2 + O = MnO(OH)_2$

bezw. Oxyoxyd $MnCl_2 \cdot nH_4Cl$

$2MnCO_3 + 2H = 2MnO + 2H_2O + CO_2 + CO$

$2Mn(OH)_2 + 2H = 2MnO_2 + 2H_2O$

$3Mn(OH)_2 + O = Mn_3O_4 + 3H_2O$

$3MnCO_3 + O = Mn_3O_4 + 3CO_2$

von dem Oxydoxyden

$Al(OH)_3$

$Na_2CO_3 + MnCl_2 = 2NaCl + MnCO_3$

$K_2C_2O_4 + MnCl = 2KCl + MnC_2O_4$

Aluminium

$Na_2HPO_4 + MnCl_2 = 2NaCl + MnHPO_4$

$MnCl_2 + H_3PO_4 + 3NH_3 = Mn(NH_4)PO_4 + 2NH_4Cl$

Curcuma, Indigo), Manganchlorür, Eisenvitriol, Bleiacetat (?). Wie entstehen unterchlorigsaure Salze, Hypochlorite? Chlorkalk (?). Man benetze Curcumapapier oder rotes Lackmuspapier mit Chlorkalklösung und erkläre die eintretenden Farbenerscheinungen. Chlorkalk bleicht nur nach Anhauchen, Rolle der Kohlensäure?

Aus einer Lösung von Manganochlorid wird durch ätzende Alkalien das Mangan als Manganohydroxyd gefällt (?), weiss, voluminös, unlöslich im Ueberschuss des fixen Alkalis, löslich in Ammoniumsalzen (?). An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und färbt sich braun bis braunschwarz (?).

Das Manganooxyd, Manganoxydul ist eine starke Basis, es neutralisirt die stärksten Säuren vollständig und zersetzt die Ammoniumsalze (?). Sein chemisches Verhalten gleicht am meisten dem der Magnesia, mit deren Salzen die Maganosalze vielfach isomorph sind. Das Manganoxydul wird durch Glühen im Wasserstoffstrom nicht zu Metall reducirt, Hydroxydul oder Carbonat hinterlassen im Wasserstoffstrom geglüht graugrünes, wasserfreies Oxydul, an der Luft geglüht schwarzes Oxydoxydul (?).

Die Salze des Manganoxyduls, Manganosalze, sind in wasserhaltigem oder gelöstem Zustande meist von blassroter Farbe; sie nehmen aus der Luft keinen Sauerstoff auf (Unterschied von?). Gegen Ammoniak und Ammoniumsalze verhalten sie sich wie die Magnesiumsalze, nur mit dem Unterschied, dass die ammoniakalische Lösung aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und allmälig Mangan als Oxydhydrat fallen lässt, welches in Ammoniak nicht löslich ist (analog wie?).

Kohlensaure [und oxalsaure] Alkalien fällen weisses Carbonat resp. Oxalat, die sich weniger leicht oxydiren als das Hydroxydul, in Ammoniumsalzen auflöslich. [Das Oxalat ist in Essigsäure nicht löslich.]

Kohlensaures Baryum fällt bei gewöhnlicher Temperatur nicht. (Unterschied von?)

Phosphorsaures Natrium fällt weisses Manganophosphat, in Säuren löslich; aus der sauren Lösung wird durch Ammoniak ein krystallinisch flimmernder Niederschlag von Ammonium-Manganophosphat ausgeschieden. Die gleiche

Verbindung entsteht auf Zusatz von phosphorsaurem Natrium zu einer mit Salmiak und Ammoniak versetzten Lösung von Manganosalz. Analogie mit? Der Niederschlag wird an der Luft bräunlich (?).

Schwefelwasserstoff fällt neutrale Manganosalze nicht; selbst essigsaures Mangan oder eine mit essigsaurem Natrium versetzte Manganosalzlösung wird, wenn sie freie Essigsäure enthält, nicht gefällt (!). Wichtig für Trennung vom Zink.

Schwefelammonium fällt fleischfarbiges Manganosulfid, welches in Schwefelammonium, Ammoniak und Ammoniumsalzen unlöslich ist, von verdünnten Säuren aber, selbst von Essigsäure, leicht zersetzt und gelöst wird (?). Feucht an der Luft stehend wird es braun und gibt dann an Wasser Manganosalz ab (?).

Von den natürlich vorkommenden Manganoverbindungen ist die häufigste das Kieselmanganerz, seltener das Sulfür (Manganglanz oder Blende) und das Carbonat (Manganspat), dagegen ist das Manganoxydul ausserordentlich verbreitet als Begleiter von Eisenoxydul, Kalk, Magnesia in den verschiedensten Gesteinen, Bodenarten, Wässern, Aschen.

Manganioxyd, als Braunit Mn_2O_3, wasserhaltig als Manganit $MnO(OH)$ vorkommend, braunschwarz, ist eine sehr schwache Basis, deren äusserst leicht zersetzliche Salze in Lösung sehr schön kirsch- bis purpurrot gefärbt sind. Verhältnissmässig beständig ist die purpurrote Lösung des Phosphats, welche man erhält, wenn eine Manganverbindung mit concentrirter Phosphorsäure, bei Manganosalzen unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, stark eingekocht wird. (Reaction auf Mangan.)

Manganioxyd färbt die Borax- und Phosphorsalzperle amethystrot (?). Diese Perle geben alle Manganverbindungen in der oxydirenden Flamme, die Boraxperle ist stärker gefärbt. In der Reductionsflamme wird die Perle farblos (?).

Hydrate des **Mangandioxyds** werden erhalten durch Fällung von Manganosalzen mit Alkali bei gleichzeitiger Einwirkung von gewissen Oxydationsmitteln. Unterchlorigsaure Alkalien (?), Chlor oder Brom und Alkali (?), übermangansaures Alkali (?) geben mit den Lösungen der Man-

Mangansulfür
durch Oxydation

$(NH_4)_2S + MnCl_2 = 2NH_4Cl + MnS$

$MnS + 2CH_3COOH = (CH_3COO)_2Mn + H_2S$

wird etwas sich $MnSO_4$ u. MnO_2 unter Abscheidung von S

$MnSO_4$

Manganoxydsalze werden in der Rotationsglühhitze prächtig und fix oxydiert werden

$MnCl_2 + KClO + 2KOH + H_2O = Mn(OH)_4 + 2KCl$

$MnCl_2 + 2Cl + 2KOH + H_2O = Mn(OH)_4 + 2KCl + 2HCl$
resp. $Mn(OH)_2$

$3MnCl_2 + 6KOH + K_2Mn_2O_8 + 4H_2O = 3Mn(OH)_4 + 6KCl$
$+ 2MnO_2 + 2KOH$

$$MnCl_2 + 2Cl + 4H_2O + 4CH_3COONa =$$
$$Mn(OH)_4 + 4NaCl + 4CH_3COOH$$

$$\left(\begin{array}{l} CH_3COONa + H_2O + 2Cl = CH_3COOH + NaCl + HOCl \\ MnCl_2 + HOCl + 2H_2O = Mn(OH)_2 + 3HCl \end{array} \right)$$

$$2KOH + 2Mn(OH)_2 + 3H_2PO_3 = K_2PO_4 + 2MnPO_4 + 5H_2O + 2H$$

$$\cancel{2KOH + 2MnO_2 + 3H_2PO_3 = K_2PO_4 + 2MnPO_4 + 2H_2PO_4}$$
$$Mn_2O_3 + 2H_2PO_4 = 2MnPO_4 + 2H_2O + O \qquad + H_2O$$
$$Mn_3O_4 + 3H_2PO_4 = 3MnPO_4 + 3H_2O + O$$

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + 2O$$

$$MnO_2 + 2KOH + O = K_2MnO_4 + H_2O$$

$$2MnCl_2 + Na_2CO_3 + 4KNO_3 = 2K_2MnO_4 + 2NaCl + 4NO + CO_2 + O$$

$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

$$2K_2MnO_4 + O + H_2O = K_2Mn_2O_8 + 2KOH$$
$$K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KOH + Mn(OH)_2 + O$$
$$2K_2MnO_4 + 4KOH + MnO_2 + H_2O = K_2Mn_2O_8 + 4KOH + Mn(OH)_4$$
$$3K_2MnO_4 + 2CO_2 + H_2O = K_2Mn_2O_8 + Mn(OH)_2 + 2K_2CO_3$$

ganosalze braune, flockige Niederschläge von Dioxydhydrat. Auch aus einer nicht zu sauren, mit essigsaurem Natrium versetzten Lösung von Manganosalz wird durch Erwärmen mit Chlor oder Bromwasser (?) das Mangan vollständig als hydratisches, braunes Dioxyd ausgeschieden.

Das Dioxyd ist als solches in verdünnten Sauerstoffsäuren ganz unlöslich, wenn diese nicht wie schweflige Säure reducirend wirken. Frischgefälltes, durch Erwärmen von etwas Permanganatlösung mit einem Tropfen Alkohol dargestelltes alkalihaltiges Dioxyd werde mit schwefliger Säure übergossen (?).

Das Oxyd (?) und Oxyduloxyd (?) verhalten sich gegen concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure, gegen saure Reductionsmittel wie das Dioxyd (?). Beim Erhitzen an der Luft liefern alle Oxyde das gleiche Endproduct; das Oxydul nimmt soviel Sauerstoff auf, die anderen geben soviel ab, dass die Zusammensetzung Mn_3O_4 erreicht wird.

Kaliummanganat, mangansaures Kalium. Schmilzt man ein Oxyd des Mangans mit Alkali bei Luftzutritt, so wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen und mangansaures Alkali gebildet, welches tief dunkelgrün gefärbt ist. Wegen der intensiven Farbe des Alkalimanganats lässt sich die geringste Menge von Mangan mit Sicherheit erkennen an der Bildung einer grünen bis blaugrünen Schmelze, wenn man etwas von der auf Mangan zu prüfenden Substanz, feingepulvert, mit kohlensaurem Natrium und ein wenig Salpeter auf dem Platinblech schmilzt. Die Schmelze löst sich in (schwach alkalischem?) Wasser mit grüner Farbe. Zur Darstellung von mangansaurem Kalium trägt man 2 Teile feingeriebenen Braunstein in ein geschmolzenes Gemenge von 1 Teil Kaliumchlorat und 2 Teilen Kaliumhydroxyd ein und erhält einige Zeit in gelindem Glühen (mit 5 g Braunstein im Porzellantiegel auszuführen). Die grünschwarze Masse löst sich in wenig Wasser mit tiefdunkelgrüner Farbe; setzt man mehr Wasser zu, so geht unter Abscheidung von braunem Dioxydhydrat die Farbe in prachtvolles Violett über (?). Chamäleon minerale. Rascher erfolgt dieser Farbenwechsel, wenn der Ueberschuss des Alkalis durch eine Säure, z. B. Schwefelsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure abgestumpft wird (?).

Das so entstehende **Kaliumpermanganat**, übermangansaure Kalium (Aussehen des krystallisirten Salzes?) und die Uebermangansäure sind energische Oxydationsmittel und werden als solche vielfach benützt. Viele organische Substanzen, wie z. B. Alkohol, entfärben (?) die saure Lösung beim Stehen, schneller beim Kochen. In alkalischer Lösung tritt zuerst Grünfärbung (?) auf, später bildet sich ein brauner Niederschlag (?); auszuführen mit alkalischer Permanganatlösung und einem Tropfen Alkohol.

In stark schwefelsaurer Lösung dagegen gibt es an die oxydirbaren Stoffe soviel Sauerstoff ab, dass es zu Manganosalz wird (?); zu probiren in schwefelsaurer Lösung mit Ferrosulfat, schwefliger Säure, Oxalsäure. Wie viel Sauerstoffatome gibt 1 Molekül Permanganat in alkalischer, wie viel in saurer Lösung ab? Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd?

Die Uebermangansäure ist mit schön purpurroter Farbe in Wasser löslich. Wenn man die Lösung einer Manganverbindung mit Salpetersäure und Bleidioxyd erwärmt, so gibt sich die geringste Spur von Mangan in einer durch Bildung von Uebermangansäure hervorgerufenen purpurroten Färbung der Flüssigkeit zu erkennen. Erforderlich für das Gelingen der Reaction ist die Abwesenheit reducirender Substanzen, besonders auch von Salzsäure und viel Manganosalz (?). Man verfahre folgendermassen: In 5—10 ccm mässig verdünnter Salpetersäure wird eine Messerspitze Bleidioxyd eingetragen und nahezu bis zum Sieden erhitzt; dazu gibt man ein bis zwei Tropfen verdünnte Mangansulfatlösung. Sehr empfindliche Reaction auf Mangan, wenn richtig angestellt!

Wie viel Oxydationsstufen bildet Mangan? Wie heissen sie? Wertigkeit des Mangans darin? Genetische Beziehungen? In welche Gruppe des periodischen Systems gehört das Metall?

Quantitative Bestimmung des Mangans.

15. Kaliumdichromat, dichromsaures Kalium.

Das Salz ist wasserfrei, schmilzt beim Erhitzen, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und zerfällt dann zu Pulver. Bei sehr hoher Temperatur entwickelt es Sauerstoffgas und

In alkalischer Lösung giebt $K_2Mn_2O_8$ 5 O an MnO

mn ooook

mn oogok

In saurer L. 5 O mn ooook

mn oooook

$K_2Mn_2O_8 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$

$2\,K_2Mn_2O_8 + 16\,CH_3CH_2OH + 12\,HCl = 4\,KCl + 4\,MnCl_2 + 16\,CH_3CHO + 16\,H_2O$

$K_2Mn_2O_8 + 3\,CH_3CH_2OH = 2\,KOH + 2\,MnCO_{H_2} + 3\,CH_3CHO$

$K_2Mn_2O_8 + \cancel{2\,H_2SO_4} + 5\,H_2O_2 = 2\,MnCO_{H_2} + 2\,KOH + 2\,H_2O + 10\,O$

1) MnO_2 / Mn_2O_3 3) Mn_3O_4 4) MnO_2 5) H_2MnO_4 6) $H_2Mn_2O_8$

oxydirte Mangansäure Schwefelsäure Schwefelsäure Tonerde

$K_2Cr_2O_7$

$2K_2Cr_2O_7 = 2K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 3O$

Lösung — rot — trübe

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2O = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$

Die höhere Temperatur geht CrO_3 in Cr_2O_3 über

$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$

Gewinnung des Chromsäure

$K_2Cr_2O_7 + K_2CO_3 = 2K_2CrO_4 + CO_2$

$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$

$2K_2CrO_4 + 4HCl = 4KCl + 2H_2CrO_4$

$BaCrO_4 + 2HCl = BaCl_2 + H_2CrO_4$

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

dickliche Lösung

$2CH_3COOPb + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2CH_3COOK + 2CH_3COOH + 2PbCrO_4$

$2PbCrO_4 + 2NaOH = PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2 + Na_2CrO_4$

Chromrot — gelb

$PbCrO_4 + 4KOH = Pb(OK)_2 + K_2CrO_4 + 2H_2O$

$2PbCrO_4 + 2NH_4OH = PbO \cdot PbCrO_4 + (NH_4)_2CrO_4$

$2Ag_2NO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$

$Ag_2CrO_4 \cdot 2NH_3$

$2Ag_2CrO_4 + 2NaOH = Na_2CrO_4 + Ag_2O + H_2O$

$K_2CrO_4 + 2HgNO_3 = Hg_2CrO_4 + 2KNO_3$

Mercuriprodukt $HgCrO_4$ nicht beständig

hinterlässt ein Gemenge von Chromoxyd und neutralem, chromsaurem Kalium (?).

Löslichkeit (?), Reaction (?), Krystallisation aus kochendem Wasser (?), Geschmack (?), giftig.

Chromsäure. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung des Salzes werde in das $1\frac{1}{2}$fache Volumen concentrirter Schwefelsäure eingegossen. Beim Erkalten scheiden sich rote Nadeln von Chromsäureanhydrid ab, die auf einem mit Asbest lose verstopften Trichter mit der Pumpe abgesaugt werden. In Wasser ist die Chromsäure sehr leicht löslich. Ihre Lösung in wenig Wasser ist dunkelgelbrot und zerfrisst organische Substanzen (Papier) wie concentrirte Schwefelsäure; die verdünnte Lösung ist gelb, schmeckt sauer, rötet Lackmus und entfärbt es beim Trocknen (?).

Die gelbrote Lösung des Dichromats wird durch kohlensaures oder ätzendes Alkali hellgelb (?), diese gelbe Lösung durch Säuren rot (?). Neutrales chromsaures Kalium ist gelb, in Zusammensetzung und Krystallgestalt analog dem Sulfat (isomorph). Die Zusammensetzung des orangeroten Dichromats entspricht jedoch der des sauren Sulfates nicht, sondern der des Pyrosulfates (?). Strukturformeln.

Chromsaures Baryum ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in verdünnter Salz- oder Salpetersäure, auch in Chromsäure löslich; es fällt beim Vermischen mit Kaliummono- oder Dichromat mit Chlorbaryumlösung aus (?).

Die Chromate der Schwermetalle sind meist in Wasser und verdünnten Säuren unlösllch. Chromsaures Blei, Chromgelb (aus Dichromat und Bleiacetat darzustellen) wird von Essigsäure nicht, von verdünnter Salpetersäure schwer, von Alkalilauge leicht gelöst (?). Beim Erwärmen mit Ammoniak oder einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Natronlauge wird der Niederschlag schön rot (Chromrot), während die überstehende Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt (?).

Silberchromat dunkelrot, aus Kaliumchromat und Silbernitrat. Löslich in Salpetersäure und Ammoniak (?); durch Natronlauge zersetzt (?).

Mercurochromat purpurrot. Unlöslich in Salpetersäure; hinterlässt beim Glühen grünes Chromoxyd.

Chlorkalium werde mit Kaliumdichromat (beide feingepulvert und in etwa gleichen Mengen) zusammengebracht und die Mischung mit concentrirter Schwefelsäure aus einer Probirröhre mit aufgesetztem, zweimal gebogenem Gasleitungsrohr destillirt. Es gehen braune Dämpfe, das Chlorid der Chromsäure, Chromylchlorid, Chromoxychlorid CrO_2Cl_2(?), über, die von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen werden (?); man versetze diese Lösung mit Essigsäure und Bleiacetat (?). Was versteht man unter Säurechloriden und welches typische Verhalten zeigen sie gegen Wasser? Nenne einige Säurechloride.

Man versetze im Reagirglase einen Tropfen Kaliumdichromatlösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure, überschichte mit Aether und füge etwas käufliches Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Die unter dem Aether befindliche Flüssigkeit nimmt zunächst eine tiefblaue Farbe an, welche beim Schütteln dem Aether sich mitteilt. Es entsteht Ueberchromsäure von der Formel $HCrO_5$. Empfindliche Reaction auf Chromsäure einerseits, auf Wasserstoffsuperoxyd anderseits.

Wird ein trockenes Chromat mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so gibt es Sauerstoff ab (?), mit concentrirter Salzsäure bei längerem Erhitzen Chlor (?); die Farbe der Flüssigkeit geht dabei durch Braun in Grün (?) über.

Die Chromsäure gibt ihren Sauerstoff zum Teil sehr leicht ab, um in Chromoxyd überzugehen, und zwar liefert 1 Molekül Chromsäure $1^1/_2$ Atome Sauerstoff (?). Die mit etwas Säure versetzte Chromatlösung wird daher durch fast alle reducirenden Substanzen grün, z. B. schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Alkohol, Oxalsäure, überhaupt die meisten organischen Substanzen.

Schwefelwasserstoff erzeugt in neutraler oder alkalischer Lösung des Chromats einen schmutziggrünen, in angesäuerter Lösung einen gelblichweissen Niederschlag (?). Schwefelammon erzeugt auch in einer sauren Lösung einen schmutziggrünen Niederschlag.

Chromioxyd. Man glühe eine Mischung von gepulvertem, trockenem Kaliumdichromat mit etwa dem gleichen Volumen Schwefel oder Salmiak. Wird die erkaltete Masse ausgelaugt, so bleibt Chromoxyd von schön grüner Farbe zurück (?). Schmelze 1 Teil Kaliumdichromat mit 2 Teilen krystallisirter

$K_2Cr_2O_7$ mit verdünnter HCl nicht
" " conc HCl Oxalat

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2O = 2H_2CrO_4 + K_2SO_4$

$2KCl + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCl$

$H_2CrO_4 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + 2H_2O$

$CrO_2Cl_2 + 4NaOH = Na_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2O$

[illegible] gibt [illegible] mit einem [illegible] verdünnten [illegible] und Jodtitrierung

[illegible] in einem 2 [illegible] [illegible] 2 Cl [illegible] sind

$K_2Cr_2O_7$ beim Erhitzen mit HCl gibt für K [illegible] der Chlorchromsäure $CrO_2{-Cl}_{2-OK}$

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$

$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$

$3O + 6HCl = 3H_2O + 6Cl \,/\, Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$ grüne Schmelze

2 Molekülen 3O

[illegible] Bildung [illegible] Schmelze

$2K_2CrO_4 + 5H_2S = 2K_2S + Cr_2O_3 + 3S + 5H_2O$

im Röhrchen [illegible] $Cr_2O_3 \,/\, Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + S = K_2SO_4 + Cr_2O_3$

$K_2Cr_2O_7 + 2NH_4Cl = 2KCl + Cr_2O_3 + 2N + 4H_2O$

[illegible] H_2O in Wasser und [illegible]

[illegible] grün

$Cr Cl_3 + 3 KOH = Cr(OH)_3 + 3 KCl$

$2 Cr Cl_3 + 6 KOH = 6 KCl + Cr_2O_3 + 3 H_2O$

~~$Cr_2O_3 + 6 KCl = 2 H_2 Cr O_4 + 3 H_2O$~~

$Cr(OH)_3 + 3 NaOH = Cr(ONa)_3 + 3 H_2O$

Hydroxyd fällt bei Kochen und Einwirkung von

$Cr(ONa)_3 + 3 H_2O = Cr(OH)_3 + 3 NaOH$ Dem Ausgang

$2 Cr Cl_3 + 2 Zn(OK)_2 = Zn Cr_2O_4 + Zn Cl_2 + 4 KCl$

$2 Cr(ONa)_3 + 3 NaOCl \xrightarrow{+H_2O} 2 Na_2 Cr O_4 + 3 NaCl + 2 NaOH$

$2 Cr(ONa)_3 + 6 Cl + 4 H_2O = 2 Na_2 Cr O_4 + 2 NaCl + 4 HCl$

$Cr(OK)_3 + 3 Cl + 2 KOH = K_2 Cr O_4 + 3 KCl + H_2O + 2 H_2O$

$2 Cr Cl_3 + 6 NaHCO_3 = 2 Cr(OH)_3 + 6 NaCl + 6 CO_2$

$2 Cr Cl_3 + 3 Na_2CO_3 + 3 H_2O = 2 Cr(OH)_3 + 6 NaCl + 3 CO_2$

Chromihydroxyd

Trennung von Zn in Mn

$2 Cr Cl_3 + 3 NH_4 S + 6 H_2O = 2 Cr(OH)_3 + 6 NH_4 Cl + 3 H_2S$

Borsäure und lauge mit Wasser aus. Guignet's Grün (?). Chromoxyd ist eine schwache Basis, deren chemisches Verhalten dem der Thonerde sehr ähnlich ist. Die Salze reagiren sauer, wenn sie löslich sind, und verlieren beim Glühen die Säure, wenn dieselbe nicht feuerbeständig ist. Krystallisirt haben dieselben meist eine violette Farbe; die gleiche Farbe zeigt deren kalt bereitete Auflösung, beim Kochen nehmen die Lösungen grüne Farbe an und diese geht erst nach längerer Zeit in der Kälte wieder in Violett über (?).

Eine Lösung von Chromisalz, zu bereiten durch Kochen von Dichromat mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol in einem Schälchen, bis die Farbe der Flüssigkeit rein grün ist und Wegkochen des überschüssig zugesetzten Alkohols und der Salzsäure, gibt mit Alkalien einen grüngrauen Niederschlag von Hydroxyd, der sich in überschüssiger kalter Natronlauge mit smaragdgrüner Farbe leicht auflöst (?), in Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen sehr wenig mit rötlicher Farbe löslich. Die alkalische Lösung verhält sich gegen Säuren und Ammoniumsalze wie eine alkalische Thonerdelösung (?); durch Kochen der verdünnten alkalischen Lösung wird Chromihydroxyd gefällt. Mit alkalischer Zinklösung entsteht ein grünlicher Niederschlag von Cr_2O_4Zn (?), nur durch starke kochende Natronlauge auflöslich. In der alkalischen Lösung ist das Chromoxyd leicht zu Chromsäure zu oxydiren, z. B. durch Bleichsalze, Chlor- oder Bromwasser, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, Bleidioxyd (?). Wenn die grüne Farbe in die gelbe übergegangen ist, ist die Oxydation vollendet, alles Chrom als Alkalichromat in Lösung und nun durch Ammoniumsalze nicht mehr fällbar, wohl aber durch Bleisalze (?) nach dem Ansäuern mit Essigsäure, auch durch Mercuronitrat (?) nach dem Ansäuern mit Salpetersäure.

Chromoxydsalzlösungen werden durch secundäre und primäre Alkalicarbonate hellgrün gefällt (?).

Kohlensaures Baryum fällt bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit alles Chrom als Hydroxyd (wichtig!?). Analogie mit Aluminium.

Schwefelammonium verursacht vollständige Fällung des Chroms als Hydroxyd (?).

Weinsäure beeinflusst die Fällung der Chromisalze ebenso wie die der Aluminiumsalze (?).

Durch starkes Glühen wird das Chromioxyd in Säuren ganz unlöslich. Solches Chromioxyd und andere unlösliche Chromverbindungen lassen sich durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Alkali oder sicherer durch Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Alkali in lösliche überführen. Die gelbe Schmelze (in einem Körbchen aus Platinblech mit Soda und Salpeter auszuführen, Reaction auf Chrom) enthält das Chrom vollständig als in Wasser lösliches Alkalichromat. Scheidung von in alkalischer Flüssigkeit nicht löslichen Oxyden!

Chromverbindungen geben mit Phosphorsalz oder Borax im Reductions- wie im Oxydationsfeuer eine grüne Perle (?).

Quantitative Bestimmung des Chroms?

In welche Gruppe des periodischen Systems gehört Chrom?

Natürliches Vorkommen des Chroms (?).

16. Eisen.

Wird vom Magneten angezogen. Vor dem Lötrohr auf Kohle nicht schmelzbar, im Oxydationsfeuer überzieht es sich mit einer schwarzen Kruste (?).

Mit nicht oxydirenden Säuren (?) entwickelt es Wasserstoffgas (?), welches durch beigemengte Verunreinigungen einen widerlichen Geruch besitzt. Wie viel Gramme Wasserstoff werden durch 56 g Eisen entwickelt [und welches Volumen nehmen dieselben bei Normaldruck und Normaltemperatur ein? Gewicht eines Liters Wasserstoff?].

Wie unterscheiden sich Stahl, Schmiedeeisen, Gusseisen?

In einer Kochflasche übergiesse man 30 g Eisenfeile mit einer Mischung von 50 g englischer Schwefelsäure und 200 g Wasser. Sobald die Gasentwicklung träge zu werden beginnt, wird erwärmt, zuletzt lebhaft gekocht, bis kein Gas mehr entwickelt wird und eine in ein Reagirrohr abgegossene Probe beim Abkühlen reichlich Krystalle absetzt. Dann filtrirt man in eine Porzellanschale, in welche vorher 3 g englische Schwefelsäure gegeben wurden, und lässt über Nacht stehen. Die angeschossenen Krystalle werden auf einem mit Glas-

$Cr_2O_3 + 3KNO_3 + 2K_2CO_3 = 2K_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2CO_2$

$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3O = 2Na_2CrO_4 + 2CO_2$

1) $K_2Cr_2O_7 + 14HCl + 6KJ = 8KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 6J$

= der Reduktionsflamme zu Cr_2O_3 und
= Oxyd. = zusammen die Salze bei hoher
Temperatur in Cr_2O_3 u. K_2CrO_4

1) der Cr_2O_3: Chromsaure Salze verbrennt zu Chromoxyd
Salz und Kali und Sauerstoff
2) VI Jodsäure
3) Chromsaures Rotbleierz. $PbCrO_4$

von Fe_3O_4 Hammerschlag

Stahl 0,6-1,5 Schmiedeeisen 0,5 Gußeisen - 6% C.

$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + 2H$

$FeSO_4 + 7H_2O$

blau

Nach Schaum, farblos, monoklin

in Wasser nicht unlöslich

bei 100° giebt er $6H_2O$ ab, bei 300° alles H_2O

im Rohr zerfällt er in FeO u. SO_3

an der Luft oxydirt er sich

$FeCl_2 + 2KOH = Fe(OH)_2 + 2KCl$

$Fe(OH)_3$ rothbraun

$2Fe(OH)_2 + O = Fe_2O_3 + 2H_2O$

$Fe(OH)_2$ ist in Ammonsalzen löslich

$FeCl_2 + Na_2CO_3 = FeCO_3 + 2NaCl$.

stücken lose verstopften Trichter gesammelt, nach dem Abtropfen der Mutterlauge mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zum Trocknen auf Fliesspapier ausgebreitet. Aussehen, Geschmack, Reaction, Krystallform, Löslichkeit in Wasser, in Weingeist, Zusammensetzung des krystallisirten Salzes, Verhalten bei gelindem Erhitzen, bei stärkerem Erhitzen, beim Glühen im Rohre und auf dem Platinblech, Verhalten des Salzes und seiner wässerigen Lösung beim Stehen an der Luft (?).

Zu den folgenden Versuchen verwende man eine frisch bereitete Lösung von Ferrochlorid, erhalten durch Kochen von verdünnter Salzsäure mit einem Ueberschuss von Eisenfeile, d. h. soviel Eisen, dass ein Teil desselben ungelöst bleibt. Für die einzelnen Reactionen giesse man Proben dieser Lösung vom Eisen ab.

Alkalilaugen, Kalk-, Barytwasser erzeugen in dieser Lösung einen voluminösen Niederschlag (?), welcher im ersten Augenblick grünlichweiss ist, aber rasch schmutziggrün und beim Stehen im offenen Gefäss von der Oberfläche her allmälig rotbraun wird (?). Man koche einen Teil der Mischung in einer Porzellanschale, der Niederschlag wird schwarz und pulvrig (?) (Aethiops martialis).

Durch Ammoniak wird die Lösung gleichfalls grünlichweiss gefällt. Die Fällung ist nicht vollständig (?). Die filtrirte Flüssigkeit enthält noch Eisenoxydul, wird beim Stehen im offenen Rohr von der Oberfläche her braunrot getrübt und lässt allmälig alles Eisen als Ferrihydroxyd fallen (?). Wird die Lösung des Eisenoxydulsalzes mit viel Chlorammonium versetzt und erwärmt, so entsteht durch Ammoniak gar kein Niederschlag (?) oder nur wenig eines schwarzen Niederschlags (?); ebenso verhält sie sich, wenn sie vor dem Zusatz von Ammoniak stark sauer war (?).

Gegen kohlensaure Alkalien verhält sich die Lösung ähnlich wie gegen Aetzalkalien. Doch ist das Ferrocarbonat (?) beständiger, als Ferrohydroxyd.

Kohlensaures Baryum fällt in der Kälte nicht (!).

Schwefelwasserstoff verändert Ferrosalze weder in neutralen noch in sauren Lösungen.

Schwefelammonium fällt schwarz (?). Die Flüssigkeit über dem Niederschlag ist durch suspendirten Niederschlag grün gefärbt, der sich nur langsam absetzt. Die Abscheidung wird befördert durch Salmiakzusatz. Man filtrire den Niederschlag ab und lasse ihn auf dem Filter stehen; Veränderung an der Luft (?).

Oxalsäure erzeugt in concentrirten Eisenoxydulsalzlösungen einen gelben Niederschlag, der aus verdünnten Lösungen sich allmälig krystallinisch abscheidet. Nach dem Auswaschen und Trocknen gibt dieser, bei Abschluss der Luft geglüht, schwarzes pyrophorisches Eisen (?), an der Luft geglüht Eisenoxyd, welches in der Hitze schwarz, nach dem Erkalten rotbraun ist (Polirrot).

Mit Cyankalium gibt die Eisenoxydulsalzlösung einen rotbraunen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels beim Erwärmen leicht auflöst. Die von einigen Flöckchen Ferrihydroxyd abfiltrirte Lösung (?) gibt nach dem Ansäuern mit Ferrichlorid einen blauen Niederschlag (?). Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, bildet gelbe, monokline Prismen, Krystallwasser? Leicht löslich in Wasser. Durch Versetzen einer kalt gesättigten Lösung mit eisenfreier (?), concentrirter Salzsäure fällt weisse Ferrocyanwasserstoffsäure krystallinisch aus. Verhalten des gelben Blutlaugensalzes beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, bei längerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, beim Glühen? Verhalten gegen Natronlauge, Ammoniak, Schwefelammonium vor und nach der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure? Die Ferrocyanwasserstoffsäure bildet mit manchen Metallen schwer lösliche Salze; die Lösung ihres Kaliumsalzes gibt daher Niederschläge mit den Lösungen von Ferri-, Zink-, Kupfersalzen u. a. (?); mit Ferrosalzen entsteht ein bläulichweisser, an der Luft oder durch Oxydationsmittel blau (Berlinerblau) werdender Niederschlag (?).

Ferricyankalium gibt in Eisenchlorürlösung eine dunkelblaue Fällung (?); Verhalten dieses Niederschlags gegen Alkalilauge (?).

Schwefelcyankalium, Rhodankalium CNSK färbt die oxydfreien Oxydulsalze nicht; an der Luft wird die Mischung rot (?).

$Fe\,Cl_2 + (NH_4)_2\,S = FeS + 2\,NH_4\,Cl$

~~Bereitung~~

$2(NH_4)\,COO = Fe\,Cl_2 = (COO)_2\,Fe + 2\,NH_4\,Cl$

$(COO)_2\,Fe = Fe + 2\,CO_2$ Eisen welches bei Berührung mit Luft unter feurigen Funken fortglimmt

$Fe\,Cl_2 + 2\,CNK = 2\,KCl + (CN)_2\,Fe$

$(CN)_2\,Fe + 4\,KCN = K_4\,Fe(CN)_6$

$3\,K_4\,Fe(CN)_6 + 4\,Fe\,Cl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KCl$

$+ 3\,H_2O$

$K_4\,Fe(CN)_6 + 4\,HCl = 4\,KCl + H_4\,Fe(CN)_6$

$+ K_4\,Fe(CN)_6 + 6\,H_2\,SO_4 = 18\,HCN + 2\,FeSO_4 + K_2\,Fe[Fe(CN)_6] + 14\,KHSO_4$

entsteht bei einem Ueberschuß von H_2SO_4 verbindet sich K_2SO_4 mit HCN, weniger reichlich wenn $FeSO_4$ auf ein verbindet sich $K_4\,Fe(CN)_6$ mit $FeSO_4$ $K_4\,Fe(CN)_6 + FeSO_4 = K_2\,Fe[Fe(CN)_6] + K_2SO_4$ weniger reichlich

$+ K_2\,SO_4$

wenn H_2SO_4 $K_4\,Fe(CN)_6 + 6\,H_2SO_4 + 6\,H_2O = FeSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6\,CO$

$+ 6\,HCN$ die durch die wenn H_2SO_4 verflüchtigt im Überschuß und Alles durch $CO = H_2O$ weniger gefällt die Ausfuhr finden durch die H_2SO_4

$K_4\,Fe(CN)_6 + 2\,Zn\,Cl_2 = 4\,KCl + Zn_2\,Fe(CN)_6$ weniger

$2\,K_3\,Fe(CN)_6 + 3\,Fe\,Cl_2 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6\,KCl$

$Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6\,KOH = 3\,Fe(OH)_2 + 2\,K_3\,Fe(CN)_6$

$3\,CNSK + Fe\,Cl_3 = (CNS)_3\,Fe + 3\,KCl$

$Fe(OH)_3 SO_4$

0,552 Gramm

+

$6\,FeCl_2 + 6\,HCl + 2\,HNO_3 = 6\,FeCl_3 + 4\,H_2O + 2\,NO$

$FeCl_3 + 3\,NaOH = Fe(OH)_3 + 3\,NaCl$

$2\,FeCl_3 + 3\,Ca(OH)_2 = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,CaCl_2$

$2\,FeCl_3 + 3\,BaCO_3 + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,BaCl_2 + 3\,CO_2$

Die Ferrosalze gleichen im Allgemeinen den Magnesia-, Zink- und Manganosalzen, mit welchen sie vielfach isomorph sind. Die Säuren, deren Manganosalze unlöslich sind, bilden in der Regel auch unlösliche Salze mit Eisenoxydul; während aber die Manganosalze an der Luft beständig sind, nehmen die Ferrosalze an der Luft Sauerstoff auf. Ferrosulfat geht dabei in basisches Ferrisulfat über (?).

Oxydationsmittel in Gegenwart freier Säure (übermangansaures Kalium und Schwefelsäure, Dichromatlösung und Schwefelsäure, chlorsaures Kalium und Salzsäure, Salpetersäure, Chlor, Brom) verwandeln die Ferrosalze in normale Ferrisalze (?). Wie viel Sauerstoffatome braucht 1 Atom Eisen, um aus der Ferro- in die Ferriform überzugehen? Wie viel Gramm Salpetersäure sind erforderlich, um 4 g krystallisirten Eisenvitriol in Ferrisulfat zu verwandeln?

Reaction der normalen, löslichen Ferro- und Ferrisalze?

Ferrichlorid. Man versetze Eisenchlorürlösung erst mit Salzsäure, dann unter Erwärmen tropfenweise mit concentrirter Salpetersäure, bis diese keine Farbenänderung (?) mehr hervorruft.

Alkalien und Erdalkalien, sowie fast alle nach der Formel XO resp. $X(OH)_2$ zusammengesetzten Oxyde oder Hydroxyde der Schwermetalle fällen aus der Ferrisalzlösung schon in der Kälte das Eisen vollständig als Ferrihydroxyd, ebenso die Carbonate der genannten Metalle (Baryumcarbonat; Analogie und Aluminium und Chromoxyd). Mit secundären und primären Alkalicarbonaten wird die Fällung erst nach längerem Stehen oder beim Kochen vollständig (?). [Der mit kohlensaurem Ammonium entstehende hellbraune Niederschlag löst sich in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf; beim Kochen vollständige Fällung.]

Ferrihydroxyd ist in Mineralsäuren leicht löslich, auch nach dem Trocknen, ebenso das durch gelindes Erhitzen entwässerte Oxyd. Nach starkem Glühen wird es von Säuren nur schwierig gelöst. Durch längere Digestion mit concentrirter Salzsäure oder ziemlich concentrirter Schwefelsäure geht es allmälig in Lösung. Durch Schmelzen mit saurem, schwefelsaurem Kalium wird es in Kaliumferrisulfat übergeführt; dieses ist in Säuren auflöslich. Aufschliessen mit

$KHSO_4$! Oxalsäure fällt Ferrisalze nicht und löst Ferrihydroxyd auf. Anwendung von Sauerkleesalz (?).

Essigsaure Alkalien färben Ferrisalzlösungen dunkelblutrot. Farbe des Ferriacetats; auf reichlichen Zusatz einer Mineralsäure verschwindet die Färbung (?). Beim Kochen der verdünnten roten Lösung wird, wenn Natriumacetat im geringen Ueberschuss vorhanden ist, das Eisen als Hydroxyd vollständig abgeschieden (?). Der bräunliche, flockige Niederschlag sitzt rasch ab und lässt sich gut filtriren, wenn die Lösung genügend verdünnt war und nicht zu viel freie Säure enthielt; andernfalls ist er schleimig und schwierig abzufiltriren. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag in der Flüssigkeit teilweise wieder auf. Die heiss filtrirte Flüssigkeit ist auf Eisen zu prüfen.

Phosphorsaures Natrium erzeugt in den Lösungen der Ferrisalze, wenn diese keine freie Säure enthalten, einen weissgelblichen, flockigen Niederschlag von Ferriphosphat. Dieses ist in Mineralsäuren leicht löslich (?), aber nicht löslich in Essigsäure. Aus seiner Lösung in Säuren wird es daher durch essigsaures Natrium wieder gefällt (?). In einem grossen Ueberschuss von essigsaurem Eisen ist das Ferriphosphat etwas löslich; die Fällung der Phosphorsäure durch Eisenchlorid aus saurer Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Natrium wird daher erst beim Kochen vollständig (?).

Diese Reaction dient zum Nachweis und namentlich zur Scheidung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden (andere Methode?). Man mische etwa 1 ccm Chlorcalciumlösung mit mehreren Tropfen einer Lösung von phosphorsaurem Natrium und bringe den Niederschlag durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure in Lösung. Zur Trennung versetze man die möglichst neutrale Lösung mit 2—3 ccm einer Lösung von essigsaurem Natrium und füge dann tropfenweise Eisenchlorid zu. Es bildet sich ein weisslicher Niederschlag (?), schliesslich wird die Flüssigkeit deutlich rot (?); das ausgeschiedene Ferriphosphat geht dabei teilweise oder ganz in Lösung, da es in Ferriacetat löslich ist. Dann verdünne man in einem Kolben mit dem 15—20fachen Volumen Wasser, erhitze zum Sieden, und filtrire noch heiss. Das farblose Filtrat enthält das Calcium (Nachweis!) und ist

$3\,CH_3COONa + FeCl_3 = (CH_3COO)_3Fe + 3\,NaCl$

$2(CH_3COO)_3Fe + 6\,H_2O = 6\,CH_3COOH + 2\,Fe(OH)_3$ (Niederschlag)

$Na_2HPO_4 + FeCl_3 = 2\,NaCl + FePO_4 + HCl$

$FeCl_3 + H_3PO_4 + 3\,CH_3COONa = 3\,NaCl + FePO_4 + 3\,(CH_3COOH)$

$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4 + 2\,NaCl$

$CaHPO_4 + 2\,CH_3COOH = H_3PO_4 + (CH_3COO)_2Ca$

$2\,NaCl + H_3PO_4 + (CH_3COO)_2Ca + 3\,CH_3COONa + FeCl_3 =$

$2\,NaCl + FePO_4 + (CH_3COO)_2Ca + 3\,CH_3COOH + 3\,NaCl.$

$3(CH_3COO)_2Ca + 2\,FeCl_3 = 3\,CaCl_2 + 2\,Fe(CH_3COO)_3$

$2(CH_3COO)_3Fe$ entsteht beim Kochen wie oben

$$2\,Fe\,PO_4 + 3\,(NH_4)_2\,S = 2\,(NH_4)_3\,PO_4 + 2\,Fe\,S + S$$

$$2\,Fe\,Cl_3 + H_2\,S = 2\,Fe\,Cl_2 + S + 2\,HCl$$

$$Fe\,Cl_2 + S + 2\,HCl + 3\,NH_3 + H_2\,S = Fe\,S + 3\,NH_4\,Cl$$

+

wird nicht erfüllt

$$3\,K_4\,Fe(CN)_6 + 4\,Fe\,Cl_3 = Fe_4\,[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KCl$$

$$Fe_4\,[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KOH = 3\,K_4\,Fe(CN)_6 + 4\,Fe(OH)_3$$

$$\cancel{3\,K_4\,[Fe(CN)_6] + 4\,Fe\,Cl_3 = 12\,KCl + 3\,Fe_4\,[Fe(CN)_6]}$$

$$\cancel{3\,Fe_4\,[Fe(CN)_6] + 12\,KOH = 3\,[Fe(CN)_6]\,K_4 + 4\,Fe(OH)_3}$$

$$3\,CNSK + Fe\,Cl_3 = Fe(CNS)_3 + 3\,KCl$$

f

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3\,FeSO_4$$

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

frei von Phosphorsäure und Eisen (Controle!). Der heiss ausgewaschene Niederschlag werde vom Filter in ein Kölbchen gespritzt, mit Schwefelammonium übergossen, unter öfterem Umschütteln eine Stunde stehen gelassen und dann filtrirt (?). Nachweis der Phosphorsäure im Filtrat! (Vgl. S. 18.)

Schwefelwasserstoff gibt mit einer Ferrichloridlösung nur eine milchige Trübung (?); fügt man etwas Ammoniak zu, so entsteht eine schwarze Fällung (?).

Schwefelammonium fällt schwarzes Ferrosulfid gemengt mit Schwefel (?).

Die mit Wein- oder Citronensäure versetzte Ferrisalzlösung verhält sich gegen Alkalien wie ein Aluminiumsalz unter diesen Umständen (?); aus der alkalischen Lösung wird durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium das Eisen als Sulfür abgeschieden. — Die Fällung des Eisenhydroxyds durch Alkalien wird nicht nur durch die meisten nicht flüchtigen, organischen Säuren, sondern auch durch mehratomige Alkohole wie Glycerin, Mannit und die Zuckerarten verhindert. Anwendung dieses Verhaltens in der Pharmacie zur Herstellung nicht saurer, wasserlöslicher Eisenpräparate.

Ferrocyankalium fällt aus Ferrisalzen Berlinerblau (?), löslich in Oxalsäure und in weinsaurem Ammonium. Verhalten des Niederschlags gegen Kalilauge (?).

Ferricyankalium: Braunfärbung ohne Niederschlag, vgl. unten.

Schwefelcyankalium: Blutrote Färbung, die auf Zusatz von etwas Salzsäure nicht verschwindet; empfindliche Reaction auf Eisenoxydsalze.

Das Eisenoxyd ist eine schwache Basis; seine Salze, auch die basischen, reagiren, soweit sie in Wasser löslich sind, sauer; es treibt aus den Ammoniumsalzlösungen auch beim Kochen oder Abdampfen kein Ammoniak aus. Die normalen Salze werden durch Kochen der verdünnten Lösung zersetzt, indem basisches Salz entsteht. Man erhitze eine sehr verdünnte Ferrichloridlösung zum Kochen (?); wie verhält sich eine Ferrisalzlösung gegen metallisches Eisen (?).

Durch Reductionsmittel gehen die Ferrisalze in Ferrosalze über, z. B. durch die Einwirkung von Metallen, welche mit Säuren Wasserstoff entwickeln (Eisen, Zink, Zinn),

auf die saure Ferrisalzlösung (?); ferner durch Schwefelwasserstoff, durch Erwärmen mit schwefliger Säure oder Jodkalium oder Stannochlorid (?). Eine verdünnte Mischung von Ferrichlorid- und Ferricyankaliumlösung wird schon durch die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure gebläut (?); sehr empfindliche Reaction auf reducirende Substanzen überhaupt.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch Eisenverbindungen im Reductionsfeuer bouteillengrün, im Oxydationsfeuer braun- bis gelbrot gefärbt, nach dem Erkalten fast farblos. Man stelle schwach und stark gesättigte Perlen her und beobachte die Verschiedenheit der Färbungen.

Wird eine Eisenverbindung mit Soda auf dem Kohlenstäbchen (vgl. S. 10) im Reductionsfeuer geglüht und die erkaltete Schmelze auf einem Uhrglas mit Wasser behandelt, so bleibt ein schweres Metallpulver zurück, das vom Magneten angezogen wird. Man spritzt dasselbe am Magneten mit Wasser ab, wischt das Eisen auf Filtrirpapier und ruft auf letzterem durch einen Tropfen Salzsäure (?) und Ferrocyankalium oder Rhodanammonium die Eisenreaction hervor. Empfindlichste Eisenprobe.

Man mische einige Tropfen Ferrichlorid und Eisenvitriollösung und weise nebeneinander Ferro- und Ferrioxyd nach. Wie trennt man Oxyd und Oxydul? Wie trennt man das Eisen von den Alkalien, den alkalischen Erden?

Quantitative Bestimmung des Eisens? Zwei massanalytische Methoden?

Natürliches Vorkommen des Eisens, wichtigste Eisenmineralien, Oxydul-, Oxyd-, Schwefelverbindungen, gediegen (?). Technische Verwendung der Schwefelkiese, Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen (?).

Scheidung von Al, Cr, Fe, Zn und Mn.

Dieselbe kann nach verschiedenen Methoden ausgeführt werden. Man führe die Trennung eines Gemisches,[1]) welches

[1]) Dargestellt durch Erhitzen von Kaliumdichromatlösung mit Salzsäure unter Zusatz von granulirtem Zink, bis die Lösung rein grün ist, Abgiessen vom ungelösten Zink und Zugabe der Chloride der übrigen Metalle.

$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 = H_2SO_4 + S$

$Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_3 + H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$

$FeSO_4 + Na_2CO_3 + 5C = Fe + Na_2SO_4 + CO_2 + 6CO$

Verbindungen

Fe II	Fe III
Na_2CO_3	$Fe(OH)_3$
$FeCO_3$	$Fe(OH)_3$
$BaCO_3$	$Fe(OH)_3$
Na, Metall	$(CNS)_3Fe$
CNSK	
$C(OOH)_2$	

Trennung des 2 von Fe mit $(COOH)_2$

" des 3 " mit $NaCH_3COO$ oder Na_2CO_3

Quant. Best. des Fe_2O_3

$2AlCl_3 + 3BaCO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3BaCl_2 + 3CO_2$

$2CrCl_3$ dito

$2FeCl_3$ "

$MnCl_2 + 2NaOH = Mn(OH)_2 + 2NaCl$

$Zn(ONa)_2 + H_2S = ZnS + 2NaOH$

die Chloride dieser Metalle ($AlCl_3$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $MnCl_2$) enthält, nach folgenden drei Methoden aus; jedesmal ca. 3 ccm der Lösung zu nehmen.

Die beiden ersten Methoden beruhen auf der Scheidung dieser Metalle in zwei Gruppen, von welchen die eine die schwach basischen Metalloxyde umfasst, deren Chloride die allgemeine Formel XCl_3, die andere die stark basischen, deren Chloride die allgemeine Formel XCl_2 besitzen. Diese Scheidung kann mittels kohlensaurem Baryum oder essigsaurem Natrium geschehen.

1. Methode. Zur Trennung mittels Baryumcarbonat versetzt man in einem Kölbchen die Lösung vorsichtig mit krystallisirtem, kohlensaurem Natrium, bis zur beginnenden Trübung, und dann mit einem Tropfen Salzsäure, bis die Lösung wieder klar geworden ist; man erhält auf diese Weise eine neutrale oder schwach saure Flüssigkeit. Zu derselben fügt man in der Kälte so lange im Wasser aufgeschlämmtes kohlensaures Baryum, als Kohlensäureentwicklung stattfindet und bis weisse, unangegriffene Teilchen des Salzes auf dem Boden des Gefässes beobachtet werden können. Es werden Aluminium, Chrom und Eisen als Hydroxyde gefällt (?), die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit muss farblos (?) sein und enthält Zink und Mangan (?). Man filtrirt nach 5 Minuten den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn kalt aus.

Behandlung des Filtrates. Das Filtrat (ohne die Waschwasser) wird im Becherglas zum Sieden erhitzt und durch Zusatz von heisser verdünnter Schwefelsäure vom Baryt (?) befreit. Man lässt absitzen, filtrirt und fügt zum Filtrat Natronlauge im Ueberschuss (?). Aus der vom gefällten Manganohydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das **Zn** als weisses Schwefelzink ausgefällt, welches zur Controle auf Kohle mit dem Lötrohr erhitzt wird: weisser, in der Hitze gelber Beschlag. Der durch Natronlauge entstandene, gut ausgewaschene Niederschlag muss auf **Mn** geprüft werden; Aufnahme einer Probe in möglichst wenig Salzsäure, Zusatz von Natriumacetat und Erwärmen mit Bromwasser (?).

Behandlung des Niederschlages. Man löst denselben nach dem Auswaschen in Salzsäure, versetzt, kochend heiss, zur Fällung des Baryts mit heisser, verdünnter Schwefelsäure und filtrirt nach dem Absitzen ab. Das Filtrat wird mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, wodurch Eisen als rotbraunes Ferrihydroxyd gefällt und Aluminium- und Chromhydroxyd in der überschüssigen Natronlauge als Aluminat und Chromit gelöst bleiben. Die Trennung gelingt so aber nur unvollkommen (?). Man versetzt daher ohne zu filtriren, mit Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt, bis die grüne Farbe der Lösung in eine gelbe, d. h. das Chromit in Chromat übergegangen ist (?). Hierauf filtrirt man das **Fe** ab, löst es nach dem Auswaschen in Salzsäure und ruft zur Controle durch gelbes Blutaugensalz die Berlinerblau-Reaction hervor.

Zum Filtrat vom Eisen bringt man Chlorammonium oder Salzsäure und Ammoniak im Ueberschuss (?) und kocht. Es wird **Al** als Aluminiumhydroxyd niedergeschlagen, zu gleicher Zeit entweicht Ammoniak (?) ~~und es ist — als Nebenreaction —~~ eine Gasentwicklung zu beobachten ($3BrOK + 2NH_3 = 3BrK + 3H_2O + 2N$). Die abfiltrirte und ausgewaschene Thonerde wird zur Controle in Thénard's Blau verwandelt, vgl. S. 43.

Die von der Thonerde abfiltrirte, durch chromsaures Salz gelb gefärbte Flüssigkeit wird mit verdünnter Essigsäure neutralisirt und das **Cr** zur Controle durch Zusatz von essigsaurem Blei als gelbes Bleichromat ausgefällt. (Man kann die Chromsäure auch durch Behandlung mit Reductionsmitteln, Salzsäure und etwas Alkohol, schweflige Säure etc., wieder zu Chromoxydsalz reduciren.)

2. Methode. Zur Trennung mittels Natriumacetat wird die saure Lösung mit festem Natriumcarbonat bis zur Bildung eines Niederschlages und dann mit Essigsäure versetzt, bis der Niederschlag eben wieder in Lösung geht. Hierauf gibt man tropfenweise essigsaures Natrium zu, bis die Flüssigkeit beim Kochen entfärbt wird (?). Aluminium, Chrom und Eisen fallen als Hydroxyde aus, Zink und Mangan bleiben als Acetate in Lösung. Es wird heiss filtrirt und heiss ausgewaschen (?).

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 + 3NaCl$$

$$AlCl_3 + 6NaOH = 3NaCl + Al(ONa)_3 + 3H_2O$$

$$CrCl_3 + \text{dito}$$

$$2Cr(ONa)_3 + 3H_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 2NaOH + 2H_2O$$

$$Al(ONa)_3 + 3NH_4Cl = Al(OH)_3 + 3NaCl + 3NH_3$$

$$Na_2CrO_4 + (CH_3COO)_2Pb = PbCrO_4 + 2CH_3COONa$$

$(CH_3COO)_2Zn + H_2S = 2CH_3COOH + ZnS$

$(CH_3COO)_2Zn + H_2S + 2NH_3 = ZnS + 2(CH_3COO)NH_4$

wie jetzt Cl entsteht

$2CrCl_3 + 2HNO_3 + 4H_2O = 2H_2CrO_4 + 6HCl + 2NO$

Die Behandlung des Niederschlages geschieht nach demselben Verfahren wie bei der *1. Methode* vorgeschrieben.

Behandlung des Filtrates. In das Filtrat (ohne die Waschwasser) wird heiss, wie es ist, Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch das **Zn** als weisses Sulfid gefällt wird. Abfiltriren, Auswaschen, Controle wie oben. Das Filtrat vom Schwefelzink wird mit Ammoniak versetzt, worauf sich **Mn** als rötliches Sulfür abscheidet. Controle wie oben.

3. Methode. Das Verfahren ist dadurch charakterisirt, dass vor der Trennung das Chromoxyd durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und chlorsaurem Kalium zu Chromsäure oxydirt wird und die Trennung auf das Verhalten der Bestandteile gegen Alkalien basirt ist.

Da die Oxydation des Chromoxydes zu Chromsäure in saurer Lösung nur bei Abwesenheit von Salzsäure stattfinden kann (?), müssen die Chloride vor allem in Nitrate verwandelt werden. Zu diesem Zweck bringt man zu der in einem Porzellanschälchen befindlichen Lösung etwas concentrirte, rauchende Salpetersäure und dampft (unter dem Abzuge!) unter fortwährendem Umrühren mit einem langen Glasstab über der freien Flamme möglichst weit ein; dann gibt man zu dem Rückstand einen Fingerhut rauchender Salpetersäure, dampft ein und wiederholt diese Operation nochmals. Das so gewonnene Gemenge von Nitraten wird nun aufs neue mit 1—2 Fingerhut rauchender Salpetersäure übergossen und nach Zugabe einer Federmesserspitze Kaliumchlorat unter Umrühren (Vorsicht wegen des Spritzens!) gekocht. Wenn sich unter Entwicklung gelber Dämpfe (?) eine lebhafte, rasch vorübergehende Reaction vollzogen hat, fügt man noch eine Federmesserspitze Kaliumchlorat zu und dampft stark ein; schliesslich dampft man nochmals mit etwas Salpetersäure und chlorsaurem Kali ein. Die Oxydation ist beendet, wenn der Rückstand eine intensiv rotbraune Färbung angenommen hat; eine manchmal stattfindende Ausscheidung von Braunstein zeigt ebenfalls das Ende der Oxydation an, tritt jedoch nicht jedesmal ein und ist auf den weiteren Gang der Operationen ohne Einfluss. Nun wird ohne Berücksichtigung einer etwaigen Abscheidung mit Wasser

versetzt und siedend heiss mit überschüssiger Natronlauge gefällt. Der Niederschlag enthält Eisen und Mangan, die darüber stehende Flüssigkeit, welche rein gelb sein muss, Zinkat, Aluminat und Chromat. Man filtrirt ab und wäscht heiss aus.

Behandlung des Niederschlages. Der Eisen und Mangan enthaltende Niederschlag wird in wenig Salzsäure aufgenommen und gekocht, bis die in der Regel braune Lösung gelb geworden ist (?). Dann lässt man erkalten, neutralisirt kalt mit kohlensaurem Natron, bringt die dabei etwa entstehende Fällung durch sofortigen (?) Zusatz von etwas Essigsäure wieder zur Lösung, versetzt mit viel Natriumacetat, verdünnt eventuell mit Wasser und kocht anhaltend, bis die über dem braunen Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos ist. Der heiss abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag, der das **Fe** als Ferrihydroxyd enthält, wird zur Controle in Salzsäure gelöst und mit Ferrocyankalium versetzt (?). Das Filtrat von Ferrihydroxyd enthält das **Mn** als essigsaures Salz, das durch Zusatz von Schwefelammonium als Sulfid, welches rötlich, nicht dunkel (?) sein muss, abgeschieden wird; Controle durch Schmelzen einer Probe des Sulfids mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech: grünes Manganat.

Behandlung des Filtrates. Das Filtrat (ohne die Waschwasser) wird kalt mit Salzsäure bis rotgelb (? saure Reaction), dann mit Ammoniak bis hellgelb (? alkalische Reaction) versetzt und aufgekocht (?). **Al** fällt als weisses flockiges Hydroxyd aus, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen als Thénard's Blau identificirt wird. Das alkalische Filtrat wird angesäuert und mit überschüssiger Soda durch Eindampfen bis fast zur Trockne das **Zn** ausgefällt, Controle! Aus dem essigsauer gemachten Filtrat wird durch Zusatz von Chlorbaryum das **Cr** als gelbes Baryumchromat abgeschieden. Baryumchromat löst sich in Salzsäure zu einer rötlichen Flüssigkeit, welche beim Kochen, besonders auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol grün wird (?).

ige
die
uss,
und

und
ure
une
ten,
bei
von
Na-
an-
nde
ene
wird
ium
Mn
mo-
uss,
obe
ch:

die
ure
che
sses
und
lka-
oda
ällt,
rch
mat
iner
auf

in f der NH_4Cl

CoO grünlich Co_2O_3 schwarzbraun Co_3O_4 schwarz

$$3\,Ni + 8\,HNO_3 = 3\,Ni(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

$$Co(NO_3)_2 + 2\,KOH + H_2 = Co(OH)NO_3 + KNO_3$$

$$Co(OH)NO_3 + KOH = Co(OH)_2 + KNO_3$$

$$Ni(NO_3)_2 + 2\,KOH = Ni(OH)_2 + 2\,KNO_3$$

$$2\,Co(OH)_2 + O = Co_2O(OH)_4$$

$$Ni(OH)_2 = NiO + H_2O$$

$$Co(OH)_2 = CoO + H_2O$$

$$3\,CoO + O = Co_3O_4$$

$$NiO + 2\,H = Ni + H_2O$$

durch Ad Thenard's Lösung

$$2\,CoSO_4 + Na_2CO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + Co(OH)_2 + CoCO_3 + CO_2$$

Vergl. Schmidt 337 1)

17. Kobalt und Nickel.

Kobalt und Nickel sind glänzende Metalle von der Farbe des polirten Eisen. Magnetisch. Schwer schmelzbar; luftbeständig, in verdünnten Säuren, namentlich Salpetersäure, löslich zu Oxydulsalzen (?).

Man verwende zu den folgenden Reactionen Lösungen von salpetersaurem Kobalt und salpetersaurem Nickel; Formeln?

Alkalien fällen aus Kobaltsalzlösungen blaues basisches Salz, das mit mehr Alkali namentlich beim Erwärmen in rosenrotes Kobaltohydroxyd (?) übergeht. Aus Nickelsalzlösungen fällt sofort hellgrünes Nickelohydroxyd. Beide Oxyde sind im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Sie unterscheiden sich dadurch, dass beim Stehen ersteres sehr rasch missfarbig und allmälig braun wird (?), letzteres beständig ist. Nickelohydroxyd geht beim Glühen an der Luft in grünlich graues, wasserfreies Oxydul, Kobaltohydroxyd in braunes Oxydul und dieses dann unter Sauerstoffaufnahme in Oxyduloxyd Co_3O_4 über. Beim Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre bilden sich die Metalle (Wägungsform).

Die Oxydulhydrate sind leicht löslich in Säuren (?); sie sind schwache Basen, ihre Salze röten Lackmuspapier. Die Salze des Kobalts sind wasserhaltig rot, wasserfrei blau, die des Nickels grün resp. gelb. Man überzeuge sich durch Versetzen einiger Kryställchen von Kobaltsulfat mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und starker Salzsäure. Beim Glühen werden die Salze zersetzt. Kobaltnitrat als Reagens auf trockenem Wege (?).

Alkalicarbonate fällen aus Kobaltsalzen violettrotes, aus Nickelsalzen grünliches basisches Carbonat (?), analog mit Magnesium und Zink.

Ammoniak in geringer Menge zugesetzt ruft dieselben Erscheinungen wie Natronlauge hervor (?); ein Ueberschuss erzeugt mit Kobaltsalzen eine rötliche, bald braun werdende (Kobaltammin- oder Kobaltiaksalz), mit Nickelsalzen eine blaue Lösung (?). Unterschied von Magnesium, Analogie mit Zink. In stark sauren oder ammoniaksalzhaltigen Lösungen

wird durch Ammoniak kein Niederschlag hervorgerufen (?); Analogie mit?

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen nichts, aus neutralen Lösungen geringe Mengen (?) eines schwarzen Niederschlages (?). Versetzt man eine neutrale Lösung mit einer hinreichenden Menge Natriumacetat, so wird durch Schwefelwasserstoff alles Metall abgeschieden (?) [nicht so aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung]. Unterschied von Zink (?).

Schwefelammonium fällt Kobaltsalze vollständig; der Niederschlag ist nahezu unlöslich in kalter, verdünnter, 5 procentiger Salzsäure, löslich in stärkerer Salzsäure, in Salpetersäure und Königswasser. Das Filtrat vom Nickelsulfid ist braun; Nickelsulfid wird von Schwefelammon in geringen Mengen mit brauner Farbe aufgenommen und durch Erhitzen mit Essigsäure daraus abgeschieden.

Kobalt und Nickel tragen in den ausgeführten Reactionen viele Analogien zur Schau. Charakteristisch für Kobaltohydroxyd ist die an Ferro- und Manganohydroxyd erinnernde Tendenz zur Sauerstoffaufnahme (?).

Kobalti- und Nickelihydroxyd sind schwarzbraune Niederschläge, welche man erhält, wenn man Oxydulsalze mit Alkali und Bromwasser oder unterchlorigsauren Salzen versetzt. Man filtrire eine Portion der Niederschläge ab, wasche aus und erwärme mit Salzsäure; Prüfung der entweichenden Gase mit Lackmuspapier (?). Analogie mit Superoxyden? — Kobalti- und Nickelihydroxyd zersetzen Lösungen von Alkalihypochloriten schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffentwickelung. Nickelihydroxyd bildet keine Salze, Kobaltihydroxyd nur die folgenden. Kobaltichlorid $CoCl_3$ existirt nur vorübergehend in kalter, wässeriger Lösung (?).

Eine Lösung von Kaliumnitrit (oder Natriumnitrit und Kaliumsalz) werde zu einer neutralen Kobaltnitratlösung gefügt, dann Essigsäure bis zur stark sauren Reaction zugegeben und gelinde erwärmt. Unter Entwickelung von Stickoxyd fällt gelbes Kobaltikaliumnitrit, „salpetrigsaures Kobaltoxydkali“ $Co(NO_2)_6K_3$ aus. Formuliren! Nur concentrirte Säuren lösen die Substanz. — Nickelsalze geben mit salpetrigsaurem Kalium kein schwerlösliches Salz; bei gleichzeitiger Gegenwart von Salzen der alkalischen Erden ent-

Mg in Zn

$Ni\,SO_4 + 2CH_3COONa + H_2S = Na_2SO_4 + 2CH_3COOH + NiS$

$CoSO_4$ desgl.

$Ni\,SO_4 + 3NaOH + Br = Ni(OH)_3 + Na_2SO_4 + NaBr$

Cl desgl.

$2Co(NO_3)_2 + 4KNO_2 + 4CH_3COOH + 4CH_3COONa =$
$2Co(NO_2)_3 + 6KNO_2 + 6CH_3COOK + 4NaNO_3 + 2NO + 2H_2O + O$

+ die Essigsäure hat den Zweck die Polymerisation zu Dimer ohne zu weitgehen Oxydation der $Co(NO_2)_2$ zu $Co(NO_2)_3$

$Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2$

$Ni(NO_3)_2 + 2CNK = 2KNO_3 + (CN)_2Ni$

$Ni(CN)_2 + 2KCN$

$Ni(CN)_2 + 2KCN + 3NaOH + Br = Ni(OH)_3 + \ldots$

$Co(NO_3)_2 + 2CNK = Co(CN)_2 + 2KNO_3$

$Co(CN)_2 + 4KCN = Co(CN)_2 \cdot 4KCN$

Das Co geht in die dreiwertige Form über also:

$Co(CN)_6K_3$

$K_4Co(CN)_6 + O + H_2O = K_3Co(CN)_6 + 2KOH$

$Co(CN)_6K_3 + 3HgNO_3 = Co(CN)_6Hg_3 + 3KNO_3$

$2K_3Co(CN)_6 + 12H_2PO_4 + 12H_2O =$

$3K_2PO_4 + Co_2(PO_4)_3 + 6(NH_4)_2PO_4 + 12CO$

$\Downarrow$ nicht beständig

$CoPO_4$

stehen Fällungen von gelben Salzen, welche sich indessen von Nickeloxydul ableiten, z. B. $Ni(NO_2)_2 + Ca(NO_2)_2 + 2KNO_2$ und durch heisses Wasser gelöst werden.

Cyankalium[1]) erzeugt in Nickelsalzen einen grünlichen Niederschlag (?), der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer rotgelben Flüssigkeit ($NiCy_2$, $2KCy$) löst. Diese Lösung ist beständig. Selbst nach längerem Kochen wird daraus durch Säuren wieder Nickelocyanid,[2]) durch Erwärmen mit Natronlauge und Bromwasser Nickelihydroxyd gefällt, während sich bei wenig Nickel die Flüssigkeit tintenschwarz färbt. Wenig Schwefelammon fällt aus der cyankalischen Nickellösung kein Schwefelnickel. — In Kobaltoxydulsalzen bildet sich mit Cyankaliumlösung ein bräunlicher Niederschlag (?), welcher sich in mehr Cyankalium mit grünbrauner Farbe auflöst ($CoCy_2$, $4KCy$) und durch schnelles Ansäuren unverändert wieder abgeschieden wird (?); ebenso scheidet sich durch sofortiges Erwärmen mit Natronlauge und Brom Kobaltihydroxyd ab (?). Kocht man aber die grünbraune Lösung. so wird sie farblos und wird dann weder durch Säuren noch durch Oxydation mit Alkali und Brom mehr gefällt.[3]) Diese merkwürdige und wichtige (?) Erscheinung beruht darauf, dass das zuerst entstandene, der entsprechenden Nickelverbindung in seinem Verhalten sonst ähnliche Doppelsalz unter dem Einflusse der Luft leicht zu kobalticyanwasserstoffsaurem Kalium $CoCy_6K_3$ oxydirt wird, in welchem Kobalt durch seine gewöhnlichen Reactionen nicht mehr nachgewiesen werden kann. Analogie mit $FeCy_6K_3$? Formeln? Eine Probe der Lösung werde mit Salpetersäure neutralisirt und mit Mercuronitrat versetzt (?). Eine andere, etwas grössere Probe werde im Schälchen auf dem Drahtnetz mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht; es entsteht schwefelsaures Kobaltoxydul (?).

---

[1]) Die folgenden Reactionen unter dem Abzug auszuführen!

[2]) Durch Quecksilberoxyd, nicht durch Alkalien, Nickelohydroxyd.

[3]) Tritt nach genügendem Kochen trotzdem eine Fällung ein, so rührt dieselbe von einer Verunreinigung des Kobaltsalzes durch Nickel her. Prüfung!

Die Boraxperle wird durch Kobaltverbindungen sowohl in der Oxydations- als in der Reductionsflamme tiefblau gefärbt. Empfindlich! Nickelverbindungen geben eine bräunlichgelbe Oxydations- und eine durch Metallausscheidung grau gefärbte Reductionsperle.

Mit Soda am Kohlenstäbchen erhält man magnetisches Metallpulver, vgl. Eisen.

Vorkommen der Metalle? Anwendung? Nickellegirungen?
mit S und Arsen mit Cu

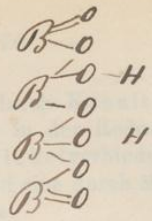
Nachweis von Kobalt und Nickel.

Man mische je 1 — 2 ccm Kobalt- und Nickelnitratlösung zusammen und führe damit folgende Trennungen aus.

1. Zur Scheidung des Kobalts vom Nickel versetzt man die Lösung des Gemisches mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit unter Zusatz von einer ebenfalls concentrirten Kaliumchloridlösung und etwas Essigsäure. Beim gelinden Erwärmen der Flüssigkeit scheidet sich ein gelber Niederschlag aus.

2. Nickel fällt aus der mit Cyankalium versetzten und erwärmten Lösung durch Zusatz von Bromwasser und Natronlauge als schwarzes Oxydhydrat, Kobalt bleibt in Lösung.

Wie bestimmt man Kobalt und Nickel quantitativ in einer Portion?



$$Na_2B_4O_7 = 2NaBO_2 + B_2O_3$$

$$2\,NaBO_2 + B_2O_3 + CuO = 2\,NaBO_2 + Cu(BO_2)_2$$

Co: blau Cr: grün Mn: dunkelviolett

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$$

IV. Abschnitt.

18. Natriumtetraborat, borsaures Natrium, Borax.

$Na_2B_4O_7 + 10H_2O$.

Strukturformel? Grosse, wasserhelle Säulen, luftbeständig, von süsslich alkalischem Geschmack und alkalischer Reaction, in Wasser leicht löslich, nicht in Weingeist.

Beim Erhitzen am Platindraht bläht sich das Salz stark auf und verwandelt sich unter Verlust des Wassers in eine lockere, weisse Masse, gebrannter Borax, welche bei stärkerem Erhitzen zu einem farblosen, zähflüssigen Glase schmilzt. Man führe diesen Versuch auch auf Kohle vor dem Lötrohr aus; dabei versickert die geschmolzene Masse nicht; sondern bildet einen zusammenhängenden Tropfen (wie geschmolzenes Phosphorsalz). Das schmelzende Salz löst die meisten Metalloxyde auf (Anwendung des Borax beim Löten). Diese glasigen Massen, Doppelsalze der Borsäure mit Alkalien und Metalloxyden, zeigen für manche Metalloxyde sehr charakteristische Färbungen, häufig verschieden im Oxydations- und Reductionsfeuer. Beispiele: Kobaltoxydul, Chromioxyd, Manganoxydul, am Platindraht zu probiren. Anwendung des Borax als Lötrohrreagens, wie Phosphorsalz.

Die Lösung des Borax gibt mit nicht zu verdünnten Mineralsäuren eine krystallinische Ausscheidung von Borsäure. Man löse Borax in seinem vierfachen Volumen kochenden Wassers, versetze mit concentrirter Salzsäure und lasse erkalten. Es krystallisirt Borsäure $B(OH)_3$ in perlglänzenden Schuppen aus, löslich in Wasser und Alkohol. Man filtrirt die Krystalle ab, presse sie zwischen Filtrirpapier aus, löse etwas davon in einer Porzellanschale in Weingeist, gebe einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu und zünde denselben an: grünliche Flammenfärbung, Reaction

auf Borsäure (?). Die gleiche Flammenfärbung beobachtet man, wenn man den gepulverten Borax oder irgend ein anderes borsaures Salz am Platindraht mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und in der nichtleuchtenden Bunsen'schen Flamme erhitzt (?). Besonders empfindlich wird die Reaction durch Zusatz von Fluorcalcium (?).

Curcumapapier mit einer wässerigen salzsauren Lösung von Borsäure getränkt und getrocknet wird rot; man kann dazu natürlich auch eine bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure versetzte Lösung von Borax anwenden. Durch Ammoniak geht die Färbung in Blauschwarz über.

Die concentrirte Lösung des Borax gibt mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum weisse Niederschläge von Boraten (?), welche in Säuren, Ammoniak, Salzen und in viel Wasser löslich sind (?). [Aus der stark sauren Lösung werden sie durch Uebersättigen mit Ammoniak nicht wieder gefällt. Auch im Ueberschuss des Chlormetalls lösen sich die Niederschläge wieder auf (?).]

[Mit schwefelsaurem Magnesium kalt keine Fällung, beim Kochen Ausscheidung von borsaurem Magnesium B_2O_3, $3MgO + H_2O$, die beim Erkalten wieder verschwindet.]

Salpetersaures Silber gibt mit concentrirter Boraxlösung einen weissen Niederschlag von Silberborat, der mit viel Wasser besonders beim Erwärmen braun wird (?). In verdünnter Lösung entsteht sofort Silberoxyd.

In welche Gruppe des periodischen Systems gehört Bor?

19. Natriumsulfit, schwefligsaures Natrium.

Schwefligsäureanhydrid $S\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$, schweflige Säure $S\begin{matrix}=O\\=O\\-H\\-HO.\end{matrix}$

Verliert beim Erhitzen Krystallwasser, ohne zu schmelzen. Das durch gelindes Erhitzen in der Porzellanschale entwässerte Salz werde im Röhrchen stärker erhitzt, es erweicht und färbt sich dunkel. Nach dem Erkalten ist die Masse gelblich, ihre wässerige Lösung reagirt alkalisch. Man prüfe ihr Verhalten gegen blankes Silber, Bleilösung, Nitroprussid-

$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 = H_2B_4O_7 + Na_2SO_4$

$3CaFl_2 + 3H_2SO_4 + B_2O_3 = 3CaSO_4 + 2BFl_3 + 3H_2O$

$Na_2B_4O_7 + CaCl_2 = CaB_4O_7 + 2NaCl$

wird NH_3

$Na_2B_4O_7 + 2AgNO_3 = Ag_2B_4O_7 + 2NaNO_3$

$Ag_2B_4O_7 + H_2O = Ag_2O + H_2B_4O_7$

$H_2B_4O_7 + 5H_2O = 4H_3BO_3$

Weiße Risse

$Na_2SO_3 + 7H_2O$

$4Na_2SO_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S$

Na_2S schwärzt Ag

$Na_2S + Pb(CH_3COO)_2 = 2CH_3COONa + PbS$

$4\,NaHSO_3 = 2\,Na_2SO_4 + 4\,SO_2 + 2\,H_2O + S$

$Na_2SO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + SO_2 + H_2O$

$2\,H_2SO_4 + S = 3\,SO_2 + 2\,H_2O$

$H_2SO_4 + C = SO_2 + H_2O + CO$

$2\,H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$

1 Vol H_2O absorbirt 79,8 Vol SO_2

$K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_3 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O$ $+ H_2SO_4$

$MnO_2 + H_2SO_3 = MnSO_4 + H_2O$

$PbO_2 + H_2SO_3 = PbSO_4 + H_2O$

$2\,FeCl_3 + H_2SO_3 + H_2O = 2\,FeCl_2 + H_2SO_4 + 2\,HCl$

$2\,HgCl_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2\,HgCl + H_2SO_4 + 2\,HCl$

$2\,HgCl + H_2SO_3 + H_2O = 2\,Hg + H_2SO_4 + 2\,HCl$

natrium;
Schwefel
Die
weniger
beim Er
gebildet,
dem Met
Menge S
bleibt di
Zersetzu
für die
Das
schmeck
Mit
Das ent
Schwefe
wickeln
Sch
auch du
von con
Silber,
Wasser
wässeri
Stücke
Schwef
einleite
Lösung
Volum
Die
mittel
durch
durch
wird g
durch
Ferrisa
und e
chlorid
silberc
fortge

natrium; beim Erwärmen mit Säuren Entwicklung von Schwefelwasserstoff und geringe Trübung (?).

Die Alkalisalze der Sauerstoffsäuren des Schwefels, welche weniger Sauerstoff enthalten als die Schwefelsäure, erleiden beim Erhitzen Zersetzung; dabei wird immer soviel Sulfat gebildet, als nach dem Sauerstoff- und (bei den sauren Salzen) dem Metallgehalt des Salzes entstehen kann. Zieht man diese Menge Sulfat von der Zusammensetzung des Salzes ab, so bleibt die Zusammensetzung des neben dem Sulfat gebildeten Zersetzungsproductes. Man entwickle darnach die Gleichung für die Zersetzung des Natriumsulfits.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, reagirt alkalisch, schmeckt frisch mit schwefligem Nachgeschmack.

Mit Schwefelsäure oder Salzsäure braust das Salz auf (?). Das entweichende Gas hat den Geruch des verbrennenden Schwefels (zu vergleichen). Sehr verdünnte Säuren entwickeln das Gas erst beim Erwärmen (?).

Schweflige Säure (?), Schwefeldioxyd (?) entsteht auch durch Reduction der Schwefelsäure, z. B. beim Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Kohle, Schwefel, Kupfer, Silber, Quecksilber und anderen Metallen (?). Sie wird von Wasser in reichlicher Menge aufgenommen. Man bereite eine wässerige Lösung von schwefliger Säure, indem man einige Stücke Kupferblech in einem Kölbchen mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt und das entwickelte Gas in Wasser einleitet. Gehalt der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung? Wie viel Volumina Schwefeldioxyd absorbirt ein Volum Wasser?

Die schweflige Säure ist ein kräftiges Reductionsmittel (?). Die gelbrote Lösung von Kaliumdichromat wird durch dieselbe sogleich grün (?). Mangandioxyd, frisch bereitet durch Erwärmen von Permanganatlösung mit etwas Alkohol, wird gelöst (?). Bleidioxyd, aus einigen Tropfen Bleiacetatlösung durch Erwärmen mit Bromwasser dargestellt, wird weiss (?). Ferrisalze werden beim Erwärmen zu Ferrosalzen reducirt und entfärbt, Controle? Aus einer Lösung von Quecksilberchlorid fällt schweflige Säure beim Erwärmen allmälig Quecksilberchlorür (?), bei Ueberschuss von schwefliger Säure und fortgesetztem Erwärmen fällt graues Quecksilber aus (?).

Man erwärme Sulfit mit verdünnter Schwefelsäure im Reagensrohre und bedecke dasselbe mit einem mit Quecksilberoxydulnitrat getränkten Papierstreifen; Probe auf schweflige Säure (?). Chlor, Brom, Jod (letzteres nur bei gehöriger Verdünnung vollständig) werden durch schweflige Säure und Wasser in die entsprechenden Wasserstoffverbindungen übergeführt (?).

Die Lösung des schwefligsauren Natriums gibt mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag, der von kalter verdünnter Salzsäure gelöst wird, jedoch in der Regel nicht vollständig, da das Sulfit mehr oder weniger Sulfat zu enthalten pflegt; auch von wässeriger, schwefliger Säure wird der Niederschlag gelöst (?). Die saure, nötigenfalls filtrirte Lösung gibt mit Salpetersäure, Bromwasser und anderen Oxydationsmitteln einen weissen Niederschlag, der jetzt in Salzsäure unlöslich ist (?). Nachweis der schwefligen Säure. Durch wässerige, schweflige Säure, aber nur ganz frisch bereitete (?), wird Chlorbaryum nicht (?) oder kaum (?) gefällt, wohl aber bei Zusatz von Ammoniak (?) oder Chlor- oder Bromwasser (?).

Während schweflige Säure demnach einerseits mit Begierde Sauerstoff aufnimmt, um in Schwefelsäure überzugehen, gibt sie andererseits ihren Sauerstoff verhältnissmässig leicht ab, wie z. B. in folgenden Reactionen, für welche die wässerige Lösung des Gases oder die verdünnte mit Salzsäure versetzte Lösung des Sulfits verwendet werden können. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas fällt Schwefel nieder (?).[1]) Mit Zink und Salzsäure entwickelt sie Schwefelwasserstoff (Geruch, Bleipapier) (?). Mit Zinnchlorür und Salzsäure gibt sie beim Erwärmen gelbes Zinnsulfid (?). Setzt man bei den letzteren zwei Reactionen einen Tropfen Kupferlösung zu, so entsteht schwarzes Schwefelkupfer (?); empfindliche Reaction auf schweflige Säure.

Wie wird die schweflige Säure im Grossen bereitet und wie in Schwefelsäure übergeführt? Die schweflige Säure entfärbt die meisten Blumenfarbstoffe; durch verdünnte Säuren

[1]) Auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in starke Schwefelsäure scheidet sich Schwefel ab. Daher kann man Schwefelwasserstoff weder aus concentriter Schwefelsäure und Schwefeleisen entwickeln noch das Gas mit concentrirter Schwefelsäure trocknen.

$SO_2 + 2HgNO_3 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HNO_3 + 2Hg$

$SO_2 + 2H_2O + 2Cl = H_2SO_4 + 2HCl$

$Na_2SO_3 + BaCl_2 = 2NaCl + BaSO_3$

$BaSO_3 + SO_2 + H_2O = Ba(HSO_3)_2$

$3Ba(HSO_3)_2 + 4HNO_3 = 3BaSO_4 + 3H_2SO_4 + 4NO + 2H_2O$

$Ba(HSO_3)_2 + 4Br + 2H_2O =$
$BaSO_4 + H_2SO_4 + 4HBr$

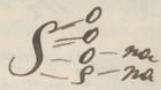
$H_2SO_3 + 2H_2S = 3H_2O + 2S$

$H_2SO_3 + 3Zn + 6HCl = H_2S + 3ZnCl_2 + 3H_2O$

$3ZnCl_2 + 6HCl + H_2SO_3 = 3SnCl_4 + H_2S + 3H_2O$

$SnCl_4 + 2H_2S = SnS_2 + 4HCl$

$3SnCl_4 + H_2S + CuSO_4 = 3SnCl_4 + CuS + H_2SO_4$



$$4\,Na_2S_2O_3 = 3\,Na_2SO_4 + Na_2S_5$$

$$Na_2SO_4 + Na_2S_5 + 2\,HCl = Na_2SO_4 + 2\,NaCl + H_2S + 4\,S$$

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 = H_2O + S + SO_2$$

kommt die Farbe bei manchen wieder zum Vorschein. Bleichen der Wolle und Seide. Schweflige Säure wirkt antiseptisch. Anwendung zur Conservirung von Wein und Bier.

Massanalytische Bestimmung der schwefligen Säure?

20. Natriumthiosulfat, $S_2O_3Na_2 + 5H_2O$.

Das Salz wird mit Unrecht auch als Natriumhyposulfit oder unterschwefligsaures Natrium bezeichnet. Strukturformel?

Schmilzt im Krystallwasser, wird dann wieder fest. Wasserfrei im Röhrchen erhitzt schmilzt es zu einer fast schwarzen Flüssigkeit, nach dem Erkalten gelbbraun. Der Rückstand (?) verhält sich wie der des Sulfits mit dem Unterschied, dass die wässerige Lösung auf Zusatz einer Säure einen reichlichen Niederschlag von Schwefel bildet. Die Zersetzung erfolgt der Hauptsache nach in dem gleichen Sinne, wie die des Sulfits und ist nach der dort gegebenen Anleitung in Formeln zu entwickeln; daneben wird zugleich etwas Schwefel in Freiheit gesetzt, der teils zu schwefliger Säure verbrennt, teils sublimirt. War das Salz nicht ganz trocken, so bemerkt man auch ein wenig Schwefelwasserstoff. Das unterschwefligsaure Salz verhält sich also beim Erhitzen wie Sulfit + Schwefel. Ebenso verhält es sich in seinen Reactionen; dem entsprechend entsteht es auch durch Addition von Schwefel zu schwefligsaurem Alkali (?).

Die dem Salze entsprechende Säure (?) ist sehr unbeständig; wird die Säure durch eine andere Säure (Salzsäure, Schwefelsäure) in Freiheit gesetzt, so zerfällt sie in concentrirter Lösung und in der Wärme rasch in schweflige Säure, Schwefel und Wasser (?). Die verdünnte Salzlösung bleibt auf Zusatz von Salzsäure einen Augenblick klar, sehr bald aber beginnt sie zu opalisiren, sich zu trüben und nach schwefliger Säure zu riechen; höchst charakteristisch für die Thiosulfate.

Nicht nur Sulfite und Thiosulfate, sondern alle schwefelhaltigen Verbindungen der Metalle, mit Ausnahme der Sulfate, also auch die Schwefelmetalle, entwickeln mit concentrirter Schwefelsäure Schwefeldioxyd, am Geruche kenntlich.

Durch Chlorwasser oder unterchlorigsaure Salze wird der ganze Schwefelgehalt des Thiosulfates in Schwefelsäure übergeführt (?) (Antichlor). Ebenso wirkt Brom (?). Durch Jod (Jod-Jodkaliumlösung) wird es nicht zu Sulfat oxydirt, sondern bildet in verdünnter Lösung tetrathionsaures Salz (?). Anwendung des Thiosulfates in der Massanalyse (Jodometrie)!

Salpetersaures Silber gibt mit wenig Thiosulfat einen weissen Niederschlag von unterschwefligsaurem Silber, der rasch, namentlich beim Erwärmen, die Farbe wechselt und gelb, braun, endlich schwarz wird, indem er sich mit den Elementen des Wassers in schwarzes Schwefelsilber und Schwefelsäure zersetzt (?). Man prüfe die Reaction der Flüssigkeit und weise im Filtrat von Schwefelsilber die Schwefelsäure nach. — Silberthiosulfat ist in überschüssigem Natriumthiosulfat löslich (?).

Die in Wasser nicht löslichen Thiosulfate der Schwermetalle lösen sich im überschüssigen Natriumthiosulfat leicht auf unter Bildung von Doppelsalzen; in gleicher Weise löst die Thiosulfatlösung viele andere unlösliche Salze der Schwermetalle, z. B. Chlor-, Brom-, Jodsilber (Anwendung in der Photographie), Quecksilberchlorür, Bleisulfat (?).

Gegen Zink und Salzsäure verhält sich das Thiosulfat wie Sulfit.

Thiosulfate bilden sich auch bei Einwirkung von Schwefel auf alkalische Oxyde. Die Schwefelleber (Hepar sulfuris), welche auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Alkali mit Schwefel oder in Lösung durch Kochen von Schwefel mit Natronlauge oder Kakmilch dargestellt wird, enthält Schwefelmetall und Thiosulfat, resp. Sulfat. Formulirung der Reaction (?). Man löse Schwefel in kochender Natronlauge (?). Verhalten dieser Lösung gegen Säuren (?), Lac sulfuris.

Um Thiosulfat neben Schwefelmetall nachzuweisen, fällt man die verdünnte Lösung durch eine Lösung von schwefelsaurem Zink; es fällt Schwefel und Schwefelzink nieder, das Thiosulfat ist in der filtrirten Flüssigkeit nachzuweisen.

$Na_2S_2O_3 + 8Cl + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$

$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$

$2AgNO_3 + Na_2S_2O_3 = 2NaNO_3 + Ag_2S_2O_3$

$Ag_2S_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + Ag_2S$

$Ag_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 = 2NaAgS_2O_3$

$FeS_2O_3 + Na_2S_2O_3 = Fe(NaS_2O_3)_2$

$AgJ + Na_2S_2O_3 = NaJ + AgNaS_2O_3$

$Na_2S_2O_3 + 3Cl_2 + 5H_2O = 2NaCl + 3Cl_2 + 4H_2S + 3H_2 + S$

$8HCl$

$3K_2CO_3 + 3S = 3K_2S + 3CO_2 + 3O$

$K_2S + 3O = K_2SO_3$

$K_2SO_3 + S = K_2S_2O_3$

$K_2S + 4S = K_2S_5$

$= 3K_2CO_3 + 8S = K_2S_2O_3 + K_2S_5 + K_2S + 3CO_2$

$12S + 6NaOH = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S_5 + 3H_2O$

$2Na_2S_5 + 2H_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + 2H_2S + 8S$

$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + S + H_2O + SO_2$

$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$

$\begin{cases} 5Na\ S\ (Na\ J) \\ Na\ S000\ (Na\ J) \end{cases}$ $Na\ S000\ \boxed{Na\ J}$

$Na\ S5000$

$Na_2S_2O_3$ $Na_2S_4O_6$

Alles Beachtenswerthe siehe die Thiosulfatsäure und Chlor

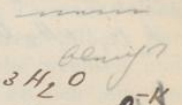
Mit PO_4 schmutzig grün
" $CoPO_4$ " braunen Niederschl.

$$2KOH + 2Cl = KCl + KOCl + H_2O$$

$$6KOH + 6Cl = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$ Gleichg.

$$2KClO_3 = KCl + KClO_4 + 2O$$

$$KClO_4 = KCl + 4O$$



$$KClO_3 + 3C = KCl + 3CO$$

monokl. Tafeln, Geschmack: schwach salzig kühlend

$$CaCl_2 + 12Cl_2O = Ca(OCl)_2 + 7Cl$$

überschüssiges $CaCl_2$

21. Verbindungen der Chlorsäuren.

Die Hypochlorite der Alkalien und alkalischen Erden entstehen durch Einleiten von Chlor in die Lösung resp. Suspension der Hydroxyde unter gleichzeitiger Bildung der Chloride. Formuliren! Man versetze Kalilauge mit dem 6—8fachen Volum Chlorwasser und gebe zu dieser Lösung Eisenvitriollösung (?), auch Kobaltsalzlösung (?). Wird blaues Lackmuspapier von Hypochloriten verändert? Um dies zu untersuchen, löse man Chlorkalk in wenig Wasser, befeuchte damit das blaue Papier und hauche dann darauf.

Was entsteht beim Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge?

Chlorsaures Kalium, Im Röhrchen erhitzt schmilzt es leicht und entwickelt ein farbloses Gas (?). Vorgang? Strukturformel?

Beim Erhitzen auf Kohle oder mit anderen verbrennlichen Körpern verhält es sich wie Salpeter, nur wirkt es in der Regel weit heftiger als dieser. Man untersuche den beim Erhitzen auf Kohle bleibenden Rückstand (?), indem man seine eventuell filtrirte Lösung in Wasser auf Reaction, Verhalten gegen Säuren, gegen Silbernitrat prüft. — Gemischt mit Blutlaugensalz beim Erwärmen heftige Detonation. Mit Schwefel oder Schwefelantimon tritt beim Zusammenreiben in der Reibschale Entzündung und Detonation ein. Zu diesem Versuche nehme man nur sehr kleine Mengen, etwa eine Federmesserspitze voll; Vorsicht! Anwendung des chlorsauren Kaliums zur Bereitung von Zündmitteln.

In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich. Krystallisation aus heissem Wasser. Reaktion (?). Geschmack (?).

Die Chlorate sind sämmtlich in Wasser löslich; die Lösung des Salzes gibt daher mit keinem andern Metallsalz einen Niederschlag.

Die Chlorate wirken oxydirend in hoher Temperatur; beim Schmelzen mit chlorsaurem Kalium werden fast alle oxydirbaren Körper in ihre höchsten (?) Oxyde übergeführt. In wässeriger neutraler Lösung gibt das Salz seinen Sauerstoff nicht leicht ab. Freie Chlorsäure dagegen ist auch in wässeriger Lösung ein höchst energisches Oxydationsmittel; bei Zusatz von Säuren, z. B. Schwefelsäure, wirkt daher auch

die Lösung des chlorsauren Kaliums oxydirend. Zu versuchen mit Indigolösung, Eisenoxydulsalz, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Salzsäure (?).

Die Chlorsäure ist nur in wässeriger Lösung und in der Kälte beständig, in der Wärme und bei Entziehung des Wassers zersetzt sie sich. Wird daher chlorsaures Kalium mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so zerfällt die freiwerdende Chlorsäure sofort. Die Schwefelsäure färbt sich braungelb und entwickelt bei gelindem Erwärmen ein braungelbes, schweres Gas, Chlordioxyd (?), welches bei etwas höherer Temperatur unter Knall in seine Bestandteile zerfällt; sehr kleine Mengen Chlorat anzuwenden. Vorsicht!

Wie wird das chlorsaure Kalium dargestellt? Wie werden unterchlorigsaure Alkalien dargestellt? Durch welche Reactionen unterscheiden sich unterchlorigsaure und chlorsaure Alkalien, und wie sind beide nebeneinander zu erkennen?

Ueberchlorsaures Kalium. Man erhitze chlorsaures Kalium bis zur Gasentwicklung, lasse erkalten und extrahire zweimal mit warmem Wasser. Der Rückstand enthält Perchlorat. Wie verhält sich dieses gegen Salzsäure? gegen concentrirte Schwefelsäure?

22. Bromkalium.

Verhält sich beim Erhitzen im Glasrohre und am Draht wie Chlorkalium (?).

In Wasser ist es sehr leicht löslich; Krystallisation durch Verdunstung, Reaction der Lösung, Geschmack (?).

Wird das Salz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so ist das unter Aufbrausen entwickelte Bromwasserstoffgas von freiem Brom (?) gelb gefärbt und zwar um so intensiver, je weiter man die Menge der Schwefelsäure vermehrt. Ein mit Wasser benetzter Glasstab in Stärkemehl getaucht und in den Bromdampf eingeführt färbt sich feuergelb.

Unter dem Abzuge werde Bromkalium mit der gleichen Menge Braunstein oder gepulvertem Kaliumdichromat gemengt und mit verdünnter Schwefelsäure (2 Volumen concentrirte Schwefelsäure und 3 Volumen Wasser) aus einem Kölbchen mit Gasleitungsrohr destillirt.

entfärbt Indigo

$HClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = HCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

$HClO_3 + 3H_2SO_3 = HCl + 3H_2SO_4$

$HClO_3 + 3H_2S = HCl + 3S + 3H_2O$

$HClO_3 + 5HCl = 6Cl + 3H_2O$

$2KClO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HClO_3$

$3HClO_3 = 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$

Hypochlorite wirken in mäßig alkal. Lösung oxyd. und
Chlorate " nur in saurer "

$HClO_3 + 3H_2SO_3$

nicht angegriffen [$AgNO_3$ gibt nur bei Kochsalzlösung]

in Bromsalz, neutral, stark sauer

$2KBr + H_2SO_4 = 2HBr + K_2SO_4$

~~$2HBr + O = H_2O + Br$~~ $H_2SO_4 + 2HBr = SO_2 + 2H_2O + 2Br$

wenn H_2O in genügender Menge vorhanden ist, so daß die
H_2SO_4 genügend verdünnt ist, entsteht nur auch HBr

$2KBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + 2Br$

$6KBr + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 6Br$

1 Theil Br in 30 Theilen H_2O

bei 15° 1 Vol H_2O 2,37 Vol Cl

löslich, wirkt ätzend

$2\,Br + 2\,KOH = KBr + KBrO$

$KBr + KBrO + H_2PO_4 = K_2PO_4 + H_2O + 2\,Br$

$Zn + 2\,Br = ZnBr_2$

$KBr + Cl = KCl + Br$

$6\,KBr + 8\,HNO_3 = 6\,KNO_3 + 6\,Br + 4\,H_2O + 2\,NO$

$AgNO_3 + KBr = AgBr + KNO_3$

Dieser Scheidemittel

$HgNO_3 + KBr = HgBr + KNO_3$

$2\,HgBr + 2\,Cl = HgCl_2 + Hg\,Br_2$

$Pb(CH_3COO)_2 + 2\,KBr = PbBr_2 + 2\,KCH_3COO$

$PbBr_2 + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2\,HBr$

Brom geht als dunkelbrauner Dampf über und verdichtet sich in der Vorlage zu dunkelbraunroten, schweren Tropfen von höchst unangenehmem, angreifendem Geruch. Es bildet mit Wasser eine gelbe bis braune Lösung, Bromwasser, welche wie Chlorwasser, aber etwas schwächer, bleichend und oxydirend wirkt. Bromgehalt des bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Bromwassers? Gehalt des Chlorwassers an Chlor? Verhalten gegen organische Farbstoffe (Indigo, Lackmus), gegen schweflige Säure, gegen Ferrosalze (?).

Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff nehmen beim Schütteln das Brom aus der wässerigen Lösung auf, indem sie sich je nach der Menge des Broms gelb bis braun färben. Schüttelt man die so erhaltenen Lösungen mit Kali- oder Natronlauge, so geht das Brom in diese über (?); die gelbe alkalische Lösung wird durch Ansäuern mit Schwefelsäure gelbrot und gibt alsdann beim Erhitzen Bromdämpfe ab (?).

Metalle lösen sich in Bromwasser ohne Gasentwicklung (?).

Bromkaliumlösung oder überhaupt Brommetalle oder Bromwasserstoff werden durch Chlorwasser rotgelb gefärbt (?). Sind nur Spuren von Bromverbindungen gegenwärtig, so kann die Farbenveränderung der Wahrnehmung entgehen; man bringt dann die Farbe des Broms dadurch zum Vorschein, dass man durch Schütteln mit wenig Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff die in dem ganzen Volumen der wässerigen Lösung verteilte kleine Brommenge in einigen Tropfen des mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels concentrirt.

Verdünnte Salpeter- und salpetrige Säure machen aus Brommetallen oder Bromwasserstoff kein Brom frei, wohl aber concentrirte Salpetersäure beim Erhitzen (?).

Salpetersaures Silber fällt aus den Lösungen der Brommetalle Bromsilber (?) gelblichweiss, schwer löslich in Ammoniak, sonst dem Chlorsilber im Verhalten (?) gleich. Lösungsmittel? $Na_2S_2O_3$

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt gelblichweisses Quecksilberbromür (?), welches durch Chlorwasser leicht in Lösung (?) gebracht wird.

Essigsaures Blei fällt weisses Bromblei, in Salpetersäure leicht löslich.

23. Jodkalium.

Beim Erhitzen im Rohr und am Draht wie Bromkalium, nur leichter flüchtig; gibt auf der Kohle erhitzt einen starken weissen Beschlag (?).

In Wasser sehr leicht löslich, durch Abdunsten zu krystallisiren. Reaction der Lösung (?), Geschmack (?).

Concentrirte Schwefelsäure macht aus Jodkalium kaum Jodwasserstoff, sondern Jod frei. Um den Verlauf dieser Zersetzung zu erkennen, gebe man zu einem erbsengrossen Stück Jodkalium in einem Proberöhrchen einen Tropfen Wasser und 3—4 Tropfen Schwefelsäure. Das Salz färbt sich braun (?); bei gelindem Erwärmen entwickeln sich violette Dämpfe (?), Jod sublimirt in den oberen Teil des Reagensrohres und es entweicht ein Gas, dessen Natur man erkennt, wenn man die Mündung des Probirrohres unter die Nase bringt oder ein mit Bleiacetatlösung getränktes Papierstreifchen in das Rohr hält (?); zugleich beschlägt sich das Rohr über der Schwefelsäure gelb (?). Man setze nochmals einige Tropfen Schwefelsäure zu und fahre fort, gelinde zu erwärmen. Der zuerst bemerkte widerliche Geruch verschwindet allmälig, statt dessen macht sich ein anderer, davon verschiedener, stechender und etwas zum Husten reizender Geruch bemerklich (?). Formulirung dieser Reactionen (?).

Chlorwasserstoff wird durch concentrirte Schwefelsäure gar nicht, Bromwasserstoff teilweise, Jodwasserstoff so gut wie vollständig zersetzt (?).

Ein erbsengrosses Stück Jodkalium werde mit ebsensoviel Braunstein zusammengerieben, in ein trockenes Probirrohr gebracht, auf die Mischung 10—12 Tropfen Schwefelsäure gegeben und erwärmt. Das Jod sublimirt in den oberen Teil des Rohrs.

Mittels eines Glasstabes nehme man kleine Proben von Jod aus dem Rohr und prüfe sein Verhalten gegen Wasser und dieses Wassers gegen Stärkelösung,[1]) ferner gegen Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Jodkalium-

[1]) Man stellt Stärkelösung dar, indem man 1—2 Messerspitzen voll Stärke im Reagensrohr mit Wasser anschüttelt, in 100 bis 150 ccm kochendes Wasser giesst und durch ein Faltenfilter filtrirt.

K J

in Tropfen, mittel, heftig brennt

$8KJ + 5H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + 4H_2O + H_2S + 8J$.

$2KJ + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HJ$.

$H_2SO_4 + 8HJ = 8J + 4H_2O + H_2S$

ist H_2O genügend abgehalten so erfolgt nur noch Reduktion zu SO_2

$H_2SO_4 + 2HJ = 2H_2O + 2J + SO_2$

Von dem Augenblick, in dem die Entwicklung von H_2S aufhört und die von SO_2 beginnt scheidet sich etwas S ab $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$.

$2KJ + MnO_2 + 2H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + 2J$.

wird geblüht braune Dämpfe violette Dämpfe

$H_2PO_3 + 2J + H_2O = H_2PO_4 + 2HJ.$

$H_2S + 2J = 2HJ + S$

Lösen sich zu Dank Bezug Lösung und

$2HJ + O = H_2O + J.$

$KJ + Cl = KCl + J.$

$J + 5Cl + 3H_2O = HJO_3 + 5HCl$

$HJO_3 + 3H_2PO_3 = 3H_2PO_4 + HJ$

$5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 6J.$

$H_2PO_3 + 2J + H_2O = H_2PO_4 + 2HJ$

$HJ + Cl = HCl + J$

$2KMnO_4 + 10HJ + 3H_2PO_4 = K_2PO_4 + 2MnPO_4 + 10J + 8H_2O$

$2HnO_3 + 6HJ = 6J + 4H_2O + 2n_2O$

$K_2Cr_2O_7 + 6HJ + 4H_2PO_4 = K_2PO_4 + Cr_2(PO_4)_3 + 7H_2O + 6J.$

lösung, wässerige schweflige Säure, Schwefelwasserstoffwasser, Metalle, z. B. Zink oder Eisen (?). — Eine nicht zu verdünnte Jodwasserstofflösung färbt sich (?) beim Stehen, namentlich unter der Einwirkung des Lichtes braun, mit Stärkelösung wird sie blau. Man vergleiche dieses Verhalten des Jodes mit dem des Chlors (?).

Chlor macht aus Jodwasserstoff oder Jodmetallen Jod frei, indem es dasselbe verdrängt und an seine Stelle tritt. Man füge tropfenweise vorsichtig Chlorwasser zu Jodkaliumlösung; sie färbt sich braun. Die Färbung wird mit steigender Menge des Reagens dunkler, dann fängt das Jod an, sich in festem Zustand auszuscheiden, und zwar ist es im ersten Moment der Fällung hellrotbraun und voluminös, es geht aber rasch in ein dichteres, krystallinisches, graphitschwarzes Pulver über. Bei weiterem Zusatz von Chlorwasser wird die braune Farbe der Flüssigkeit wieder etwas lichter, bis alles Jod ausgeschieden ist. Setzt man nunmehr weiter Chlorwasser zu, so löst sich das gefällte Jod wieder auf (?), und zuletzt erhält man eine klare, farblose Lösung, Jodsäure (?). Aus dieser Lösung lässt sich das Jod durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure ausscheiden (?), ein Ueberschuss von schwefliger Säure aber bringt das Jod abermals zum Verschwinden (?), und jetzt gibt die farblose Lösung wieder mit Chlorwasser Ausscheidung von Jod (?). Ebenso wie Chlorwasser verhält sich Bromwasser.

Rote rauchende Salpetersäure, salpetrige Säure, Untersalpetersäure und viele andere Oxydationsmittel, wie Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat, warme Ferrichloridlösung (?), machen aus Jodwasserstoff oder mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen von Jodmetallen gleichfalls das Jod frei. Aus sehr verdünnten Lösungen fällt das Jod nicht nieder, sondern es bleibt gelöst, die Flüssigkeit wird dann mehr oder weniger braun. Wenn sehr wenig Jod in viel Flüssigkeit enthalten ist, wie z. B. in einem jodhaltigen Mineralwasser, so lässt sich selbst eine solche Farbenänderung nicht beobachten. Man bringt aber die geringste Spur von Jod zur Wahrnehmung, wenn man der Flüssigkeit etwas klare Stärkelösung zumischt und dann das Jod in Freiheit setzt (?), oder wenn man die Flüssigkeit, welche das Jod in freiem (?)

Zustande enthält, mit einigen Tropfen Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ausschüttelt; letztere entziehen der wässerigen Lösung das Jod und nehmen dadurch die Farbe des Joddampfes an.

Handelt es sich demnach um den Nachweis kleiner Mengen von Jod, so säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, gibt Stärkelösung zu und wendet zur Abscheidung des Jods am besten salpetrige Säure, resp. rote Salpetersäure (?) oder salpetrigsaures Natrium an, da die salpetrige Säure im Ueberschuss das freigemachte Jod nicht wieder bindet, wie es durch Chlor geschieht. — Die blaue Lösung von Jodstärke erhitze man im Reagensrohr und lasse sie wieder erkalten (?).

Aus Jodkaliumlösung fällt Silbernitrat gelbliches, käsiges Jodsilber (?), welches in Ammoniak unlöslich ist, sich aber sonst wie Chlorsilber verhält. Verhalten gegen Lösungsmittel?

Salpetersaures Quecksilberoxyd: scharlachrotes Quecksilberjodid (?), löslich in Jodkalium und Quecksilberoxydsalzen (?).

Salpetersaures Quecksilberoxydul: grüngelbes Quecksilberjodür (?), unter Zersetzung in Jodkalium löslich (?).

Essigsaures Blei: pomeranzengelbes Jodblei (?).

Kupfersulfat fällt Kupferjodür und freies Jod (?). Beim Kochen entweichen violette Dämpfe und weisses Jodür hinterbleibt. Versetzt man Jodkaliumlösung zuerst mit einer genügenden Menge schwefliger Säure und dann mit Kupfersulfat, so scheidet sich nur Kupferjodür ab (?).

Quantitative Bestimmung der Halogenwasserstoffsäuren?

In welche Gruppe des periodischen Systems gehören die Halogene?

Erkennung von Jod, Brom und Chlor nebeneinander.

Br, J. Zu einer Lösung, welche gleichzeitig wenig Brom- und Jodmetall enthalte, füge man im Reagensrohr 0,5 ccm Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, dann unter Umschütteln allmälig und vorsichtig Chlorwasser, und beobachte die folgenden Erscheinungen. Zuerst färbt sich der Schwefelkohlenstoff violett (?), dann wird er allmälig farb-

$NO + Cl = NOCl$ Nitrosylchlorid

Beim Ferrocyan verschwindet die Bläuung, zumal J-J aber beim Erkalten wieder

$KJ + AgNO_3 = AgJ + KNO_3$

$Hg(NO_3)_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2KNO_3$

~~$HgJ_2 + 2KJ$~~

$HgNO_3 + KJ = HgJ + KNO_3$

$2HgJ + 2KJ = Hg + HgJ_2 \cdot 2KJ$

$Pb(CH_3COO)_2 + 2KJ = 2CH_3COOK + PbJ_2$

$CuSO_4 + 2KJ = K_2SO_4 + CuJ + J$

$4KJ + H_2SO_3 + 2CuSO_4 + H_2O = 2CuJ + 2HJ + 2K_2SO_4 + H_2SO_4$

$KJ + Cl = KCl + J$; $J + Cl = JCl$; $JCl + 2Cl = JCl_3$

$JCl_3 + Cl_2 + 3H_2O = HJO_3 + 5HCl$

$Fe_2(PO_4)_2 + 2(NH_4)_2PO_4 + 4KJ = Fe_2(PO_4)_3 + 2K_2PO_4$

$K_2Cr_2O_7 + H_2PO_4 = K_2PO_4 + 2CrO_3 + H_2O$

$2NaCl + H_2PO_4 = Na_2PO_4 + 2HCl$

$CrO_3 + 2HCl = \underline{CrO_2Cl_2} + H_2O$ flüchtig bleibt

$CrO_2Cl_2 + 4NaOH = Na_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2O$

Nachweis der H_2CrO_4 mit essigs. Blei zeigt Cl an

$KNO_3 = KNO_2 + O$

$2KNO_2 + 2H_2SO_4 + 2KJ = 2K_2SO_4 + 2HNO_2 + 2HJ$

$2HNO_2 + 2HJ = 2J + 2H_2O + 2NO$

los (?), braunrot (?) und wieder farblos (?). — Geringe Jodmengen werden auch neben Brom am sichersten mit roter, rauchender Salpetersäure nachgewiesen (?).

Cl, J. Eine Lösung, welche gleichzeitig Chlorid und Jodid enthalte, wird mit salpetersaurem Silber versetzt, so lange dies noch eine Fällung bewirkt. Diese Mischung wird mit dem gleichen Volumen Ammoniakwasser geschüttelt und filtrirt. Auf dem Filter bleibt das Jodsilber, im Filtrat befindet sich das Chlorsilber (?), welches beim Ansäuern mit Salpetersäure ausfällt (?). Ist viel KCl neben KJ vorhanden, so zieht man zur Concentration des Jodkaliums am besten vorher mit heissem Alkohol das Gemisch aus und weist in dem Auszug das Jod nach.

Cl, Br, J. Eine Lösung, welche gleichzeitig Chlorid, Bromid und Jodid enthält, prüft man auf Brom und Jod nach einem der angegebenen Verfahren. Um Chlor nachzuweisen, entfernt man am besten das Jod dadurch, dass man die Lösung mit einer genügenden Menge von Eisenalaunlösung so lange kocht, als violette Dämpfe entweichen (?). Dann dampft man zur Trockne ab, mischt den zerriebenen Rückstand mit gepulvertem Kaliumdichromat und destillirt das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure aus einem Reagensrohr, indem man die entweichenden braunroten Dämpfe (?) in verdünnter Natronlauge auffängt (?). Chromsäure (Nachweis?) im Destillat zeigt Chlor an (?). Bromide geben auf diese Weise behandelt keine dem Chromylchlorid analoge Bromverbindung, sondern es destillirt nur Brom über (?). Analog verhalten sich Jodide.

24. Kaliumnitrit, salpetrigsaures Kalium.

Strukturformel? In einem trockenen, durch eine Klammer gehaltenen Reagensrohr erhitze man 2—3 g trockenen Salpeter, so dass, nachdem das Salz geschmolzen ist, sich eine lebhafte Gasentwicklung einstellt (?). Da das Reagensrohr häufig abschmilzt, ist es zweckmässig, eine Porzellanschale unterzustellen.

Der erkaltete Glührückstand (?) werde in Wasser gelöst. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung zu einer mit Schwefelsäure und Stärke versetzten Jodkaliumlösung, so

tritt Blaufärbung ein (?). Einen Teil der Auflösung des Glührückstandes versetze man mit etwas Permanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure; es tritt Entfärbung ein (?). Einen anderen Teil säure man mit Schwefelsäure an; man beobachtet das Auftreten braunroter Dämpfe (?). Ebenso verhält sich Essigsäure (?). — Salpeterlösung zeigt die angeführten Reactionen nicht. Versetzt man Salpeterlösung mit Jodkalium, Stärke und verdünnter Schwefelsäure, so tritt auf Zusatz eines Stückchens granulirten Zinks (aber nicht vorher) Blaufärbung auf (?).

In ein zu $^3/_4$ mit Wasser gefülltes Becherglas gebe man einen Tropfen Jodkaliumlösung, einige Cubikcentimeter verdünnter Schwefelsäure und eine genügende Menge Stärkelösung. Auf Hinzufügung der Lösung eines salpetrigsauren Salzes nimmt die Flüssigkeit eine intensiv blaue Färbung an. Man füge hierauf soviel schweflige Säure hinzu, als eben zur Entfärbung (?) nötig ist und lasse stehen. Nach einiger Zeit färbt sich die Lösung von oben nach unten blau (?). Man formulire die Reactionen, welche diesen Erscheinungen zu Grunde liegen (?). — Welche Oxyde des Stickstoffs oxydiren Jodwasserstoff in verdünnter wässeriger Lösung?

Die salpetrigsauren Salze sind meist in Wasser leicht löslich. Man versetze die Lösung eines salpetrigsauren Salzes mit Salmiaklösung und koche. Das entweichende Gas (?) werde untersucht auf Brennbarkeit, auf sein Verhalten gegen einen glimmenden Spahn, gegen Barytwasser (?). Salpeterlösung entwickelt beim Kochen mit Salmiaklösung kein Gas.

Wie kann man salpetrige Säure neben Salpetersäure, oder Nitrite neben Nitraten nachweisen?

Die salpetrige Säure und ihre Salze geben alle Reactionen der Salpetersäure, welche zu deren Erkennung dienen (?). Um daher Salpetersäure neben salpetriger Säure nachzuweisen, muss letztere vorher entfernt werden (?).

Eine sehr empfindliche Reaction zum Nachweis der meisten Oxyde des Stickstoffs, z. B. im Brunnenwasser, ist die folgende: In 3—4 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure werde ein stecknadelkopfgrosses Körnchen reines Diphenylamin durch Umschütteln in der Kälte aufgelöst. Diese Flüssigkeit werde mit 4—5 ccm Wasser, in welches mittels

$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2PO_4 = 5HNO_3 + K_2PO_4 + 2MnPO_4 + 3H_2O$

$2KNO_2 + H_2PO_4 = K_2PO_4 + 2HNO_2$;
$2HNO_2 + O = H_2O + N_2O_4$

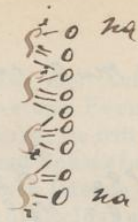
$HNO_3 + 2H = HNO_2 + H_2O$

$H_2PO_3 + 2J + H_2O = H_2PO_4 + 2HJ$.
$2HJ + O = H_2O + 2J$.

N_2O_3; NO_2; N_2O_4

$KNO_2 + NH_4Cl = KCl + NH_4NO_2$
$NH_4NO_2 = 2N + 2H_2O$

Kobaltkieselinnitrit
durch Co pul- $Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2$
oder mit 3 KJ, H_2SO_4 in Wasserlösung



$Na_2 Si_4 O_9$

ausgeschmolzen, wasserhaltig, R: alkalisch

$$Na_2 Si_4 O_9 + 7 H_2O + 2 HCl = 2 NaCl + 4 H_4 SiO_4$$

$$NH_4 Na HPO_4 + Na_2 Si_4 O_9 = NH_3 + Na_3 PO_4 + 4 SiO_2 + H_2O$$

eines Glasstabes eine Spur Salpetersäure eingeführt worden ist, überschichtet, ohne dass Vermischung eintritt. An der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten entsteht ein blauer Ring.

25. Natriumsilicat, kieselsaures Natrium, Natronwasserglas.

Strukturformel? Glasartig durchscheinende Stücke von unregelmässigem Bruch, nicht krystallinisch. In kleinen Stücken am Draht oder auf Kohle zum klaren Glase schmelzend, welches durch Metalloxyde ähnlich wie Borax gefärbt wird. Ganze Stücke scheinen vom Wasser, selbst beim Kochen, nicht gelöst zu werden, doch verrät das Salz seine Löslichkeit durch Geschmack (?) und Reaction (?). Reibt man dasselbe zum unfühlbaren Pulver, so löst es sich bei längerem Kochen mit Wasser auf, was durch Zusatz einiger Tropfen Natronlauge beschleunigt wird.

Die Lösung, wenn sie concentrirt ist, scheidet auf Zusatz von Säuren, Kieselsäurehydrat in undurchsichtigen, gequollenen, weissen Massen ab. Etwas verdünnte Lösungen geben nicht sofort einen Niederschlag, die saure Mischung erstarrt aber nach einigen Augenblicken zu einer trüben Gallerte; verdünntere Lösungen bilden erst nach längerem Stehen eine durchsichtige, zitternde Gallerte, während sehr verdünnte Lösungen flüssig und klar bleiben und erst beim Einkochen gallertartig werden. Die einmal abgeschiedene Kieselsäure ist in Wasser oder Säuren nicht löslich, die Abscheidung ist aber keine vollständige, ein Teil bleibt in der sauren Lösung. Vollständig wird die Kieselsäure ausgeschieden, wenn die Lösung nach dem Zusatz von Säure (Salzsäure) bis zur stark sauren Reaction zur Trockne eingedampft wird. Wasser nimmt jetzt das Alkali als Salz der zugesetzten Säure auf, während die Kieselsäure als lockeres, weisses, geschmackloses, sehr schwer schmelzbares Pulver zurückbleibt. Dieses ist in allen Säuren unlöslich, mit Ausnahme der Flusssäure. Quantitative Bestimmung.

Man bringe einen sehr kleinen Splitter von Wasserglas an die am Platindraht geschmolzene Phosphorsalzperle und erhalte letztere einige Zeit im Schmelzen. Die Basis des Silicats wird von der Phosphorsäure aufgenommen, die Kiesel-

säure bleibt ungelöst und schwimmt als weisse, undurchsichtige Masse in der Perle herum, Kieselskelett; charakteristisches Verhalten der Kieselerde und der Silicate. Borax gibt kein Skelett (?).

Flusssäure löst die Kieselerde um so rascher, je concentrirter sie ist, unter Zersetzung (?) auf, beim Erhitzen verflüchtigt (?) sich die Lösung vollständig, wenn die Kieselsäure rein war; in einem Platingefäss auszuführen, nicht in Glas oder Porzellan (warum?). Auch die Silicate werden von Flusssäure zersetzt.

Zur Aufschliessung von Silicaten, welche durch andere Säuren nicht zersetzbar sind, werden dieselben in feinstgepulvertem Zustande mit Flusssäure oder mit Fluorammonium unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure erwärmt, bis die Schwefelsäure teilweise verdampft ist; die Kieselsäure entweicht (?), die mit ihr verbunden gewesenen Basen hinterbleiben als Sulfate. Staubfein gepulvertes Glas ist in dieser Weise zu behandeln, der Rückstand auf Alkalien zu prüfen; auch überzeuge man sich von der Abwesenheit von Kieselsäure.

In Kali oder Natron ist die Kieselsäure löslich, sehr leicht die durch Säuren aus Silicaten abgeschiedene, auch wenn sie vorher gelinde erhitzt wurde. Langsamer werden die verschiedenen Arten natürlicher Kieselerde (?) von Alkali aufgenommen, die amorphen (?) leichter als die krystallinischen (?), beide nur in sehr feiner Verteilung; die Infusorienerde, welche hauptsächlich aus Kieselerde besteht, verhält sich wie gefällte Kieselerde. Auch kohlensaure Alkalien lösen bei längerem Kochen die gefällte Kieselerde auf, die natürliche kaum.

Durch Schmelzen mit Alkalihydroxyden, Carbonaten, oder Baryumhydroxyd oder durch längeres Glühen mit den Carbonaten der alkalischen Erden wird die Kieselerde, freie sowohl als in Silicaten enthaltene, in Alkali oder Erdalkalisilicat übergeführt, welches durch Säuren zersetzbar ist. Aufschliessung von durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten.

Die Silicate sind mit Ausnahme derjenigen der Alkalien in Wasser nicht löslich. Die Wasserglaslösung gibt daher mit allen Metallsalzen ausser den Alkalisalzen Niederschläge,

$$SiO_2 + 4\,FeH = Si\,Fe_4 + 2H_2O$$

$$Ca\,SiO_3 + 4\,NH_4\,Fe\,(SO_4)_2 = Ca\,SO_4 + 2(NH_4)_2SO_4 + 4\,HFe + H_2SiO_3$$

$$H_2SiO_3 + 4\,HFe = Si\,Fe_4 + 3H_2O$$

$$H_4SiO_4 + 4\,NaOH = Na_4SiO_4 + 4H_2O$$

hexagonal Kristen

Quarz, durchsichtig, hell farblos, Amethyst violett, Milchquarz, Rosenquarz, Rauchtopas, Citrin, Kieselin = Quarzfels (im Großen), Sand, Sandsteine, Quarzsand in Sandsteinen

Opal amorph SiO_2

Kieselsäure, Kieselsäure, Feuerstein sind Gemisch von amorphem mit Kieselsäure

$$H_4SiO_4 + 2\,Na_2CO_3 = Na_4SiO_4 + 2\,CO_2 + 2H_2O$$

$4\,Na_2Si_4O_9 + 2\,FeCl_3 = Na_2Si_4O_9 + Fe_2(Si_4O_9)_3 + 6\,NaCl$

$2\,Na_2Si_4O_9 + FeCl_2 = Na_2Si_4O_9 + Fe_2(Si_4O_9) + 2\,NaCl$

zersetzbar: Wollastonit $CaSiO_3$ und die Zeolithe

nicht " " : Olivin Mg_2SiO_4 Kieselzinkerz Zn_2SiO_4, Zirkon $ZrSiO_4$

Petalit Nachi Li_2O_5, Serpentin $Mg_3Si_2O_7$

Feldspath $KAlSi_3O_8$

Ultramarin prüfen Lapis lazuli - Al Na silikat

prüfen Seite 85!

$CaFl_2$

$CaFl_2 + O = CaO + 2\,Fl$

$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HFl$

welche Kieselsäure in Verbindung mit Alkali und dem Metalloxyd des zugesetzten Metallsalzes enthalten, Doppelsilicate. Diese sind meist in verdünnter Salpeter- oder Salzsäure löslich, mit concentrirten Säuren scheiden sie gallertartige Kieselsäure aus. In der Natur sind solche gemischte Silicate sehr verbreitet: Wasserhaltige, durch Säuren zersetzbare, und wasserfreie, durch Säuren nicht zersetzbare Silicate (?). Ultramarin? Zusammensetzung des Glases?

Mit Ammoniak verbindet sich die Kieselsäure nicht; die Auflösung des Wasserglases verhält sich daher gegen Ammoniumsalze (Chlorammonium) wie gegen Säuren (?).

Quantitative Bestimmung der Kieselsäure?

In welche Gruppe des periodischen Systems gehört Silicium?

26. Fluorcalcium, Flussspat.

Auf der Kohle leicht schmelzbar zur klaren Perle, die beim Erkalten undurchsichtig wird; bei fortgesetztem Blasen wird die Masse stark leuchtend und unschmelzbar, nach dem Erkalten mit Wasser befeuchtet zeigt sie alkalische Reaction (?).

Fein gepulverter Flussspat werde mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt; es entwickelt sich ein Gas (?), dessen Eigenschaften (?) denen des Chlorwasserstoffs vielfach gleichen. Wird der Versuch im Reagensrohr, oder überhaupt in einem Glasgefäss ausgeführt, so überzieht sich ein Tropfen Silberlösung, in das Gas eingeführt, mit einer undurchsichtigen Haut (?) (Fluorsilber ist in Wasser löslich), welche in Ammoniak nicht verschwindet (?); ein Tropfen Wasser verhält sich wie die Silberlösung (?). Hierbei wird die Wand des Reagirrohres matt geätzt, was aber erst nach dem Auswaschen und Trocknen des Rohres zu sehen ist.

Feingepulverter Flussspat werde im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zum dünnen Brei angerührt. Man bedecke den Tiegel mit einem Uhrglase, dessen untere, convexe Seite mit einem Wachsüberzug versehen ist, in welchem einige Striche eingravirt wurden. Man lasse den Tiegel, so vorbereitet, eine halbe Stunde auf einer etwas erwärmten Platte stehen. Nach der Entfernung des Wachses (Erwärmen

und Abwischen mit Fliesspapier) sieht man die Striche in das Glas geätzt (?).

20 g Flussspat mit ebensoviel feingepulvertem Quarz oder Glas werden in einem Kölbchen mit soviel concentrirter Schwefelsäure vermischt, dass ein dünner Brei entsteht, und erwärmt. Das entwickelte Gas (?) werde durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre in eine grössere Flasche geleitet, die etwa 100 ccm Wasser enthält. Das Gasleitungsrohr soll die Oberfläche des Wassers nicht berühren (?). Durch häufiges Umschwenken ist die Innenwand der Vorlage stets befeuchtet zu erhalten. Wenn bei allmälig gesteigerter Hitze die Schwefelsäure anfängt zu kochen, wird das Erhitzen unterbrochen. Das Wasser der Vorlage ist erfüllt von weissen, gelatinösen Flocken und Häuten, welche abzufiltriren und zu untersuchen sind (Phosphorsalzperle?). Das saure (?) Filtrat werde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad auf ein Viertel des Volums eingedampft. Mit der so erhaltenen Lösung von

Kieselfluorwasserstoffsäure (Strukturformel?) stelle man folgende Versuche an. Ein Tropfen auf einem Uhrglas zur Trockne verdunstet hinterlässt einen Fleck, welcher durch Waschen nicht entfernt werden kann (?). Neutrale oder saure Kaliumsalzlösungen erzeugen mit Kieselflusssäure einen gelatinösen Niederschlag; derselbe ist so durchscheinend, dass man ihn anfangs nur schwer bemerkt. Hat er sich bei ruhigem Stehen abgesetzt, so ist er durch sein Farbenspiel deutlich von der überstehenden Flüssigkeit zu unterscheiden. Versetzt man die Mischung mit ihrem gleichen Volumen Alkohol, so wird der Niederschlag dichter, weiss und irisirt nicht mehr. Bei genügender Menge von Kieselflusssäure wird das Kalium vollständig gefällt. Der Niederschlag werde abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen. Das getrocknete Salz werde im bedeckten Platintiegel geglüht, wodurch es in Fluorkalium übergeht. Den Deckel des Tiegels findet man mit Kieselerde beschlagen (?). Die Schmelze löst sich in Wasser unter Zurücklassung von etwas Kieselerde.

Natriumsalze verhalten sich ebenso, nur ist der Niederschlag weniger durchscheinend, nicht irisirend, leichter absitzend und krystallinisch. (Mikroskop.)

$$2\,Ca\,Fl_2 + Si\,O_2 + 2H_2\,SO_4 = 2\,Ca\,SO_4 + Si\,Fl_4 + 2H_2O$$

$$2\,Si\,Fl_4 + 4H_2O = 2H_2\,Si\,Fl_6 + H_4\,Si\,O_4$$

$$H_4\,Si\,O_4 + \cancel{NaH_4\,Na\,SO_3} = Na\,SO_3 + Si\,O_2 + 2H_2O$$

Sehr Beispiel = ~~Na~~

$$H_4\,Si\,O_4 + 2\,Na\,SO_3 = 2\,Na\,H_2\,SO_4 + Si\,O_2$$

$$H_2\,Si\,Fl_6$$

$$H_2\,Si\,Fl_6 + 2KCl = K_2\,Si\,Fl_6 + 2HCl$$

$$K_2\,Si\,Fl_6 = Si\,Fl_4 + 2K\,Fl.$$

$$H_2SiFl_6 + BaCl_2 = BaSiFl_6 + 2HCl$$

$$4H_2SiFl_6 + 26KOH = K_2Si_4O_9 + 24KFl + 17H_2O$$ oder

Besser $H_2SiFl_6 + 6NaOH = 6NaFl + H_4SiO_4 + 2H_2O$

$$\overset{HFl}{H_2SiFl_6} + 6NH_3 + 4H_2O = 6NH_4Fl + H_4SiO_4$$

$$2NH_4Fl + CaCl_2 = 2NH_4Cl + CaFl_2$$

Ammoniumsalze geben keine Fällung.

Verhalten der Kieselflusssäure gegen die Salze der alkalischen Erden ?. Trennung des Baryums.

Hydroxyde oder Carbonate von Alkalien der Kieselflusssäure bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, zersetzen diese vollständig (?).

Fluorwasserstoff. Kieselfluorwasserstoffsäure werde mit Ammoniak übersättigt, wobei ein voluminöser Niederschlag von Kieselerde fällt, und ohne zu filtriren im Wasserbad zur Trockne gebracht (?). Wasser löst aus dem Rückstand Fluorammonium und lässt Kieselerde zurück. Die Lösung gibt mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag. Fluorsilber ist in Wasser löslich. Mit den Salzen alkalischer Erden entstehen gequollene Niederschläge von Fluormetallen. Chlorcalcium liefert gallertartiges, durchscheinendes Fluorcalcium, das durch Zusatz von NH_3 und Eindampfen zur Trockne in Wasser unlöslich wird; von Salz- oder Salpetersäure wird es, wenn auch schwierig, gelöst und durch Ammoniak aus dieser Lösung nicht wieder gefällt, da es in Ammoniumsalzen löslich ist.

Quantitative Bestimmung des Fluorwasserstoffes?

V. Abschnitt.

27. Silber.

Weisses, sehr dehnbares Metall. Lösungsmittel ist Salpetersäure, von der es schon in der Kälte angegriffen wird (?). Heisse concentrirte Schwefelsäure löst es ebenfalls (?), von Salzsäure wird es nicht angegriffen. Schmelzpunkt ca. 1000°. Legirungen?

Man stelle chemisch reines Silber dar: Ein Fünfzigpfennigstück wird in Salpetersäure unter gelindem Erwärmen aufgelöst, mit Wasser verdünnt und die heisse Flüssigkeit so lange mit Salzsäure versetzt, als sich noch ein weisser Niederschlag (?) bildet. Man lasse denselben absitzen, filtrire ab (?) und wasche so lange mit kochendem Wasser aus, als das Waschwasser noch sauer reagirt. Das so gewonnene reine Chlorsilber bringe man in eine Porzellanschale, rühre mit Wasser an, vermische mit Natronlauge, erhitze zum Sieden und setze von Zeit zu Zeit kleine Stückchen Traubenzucker zu. Das Chlorsilber wird langsam zu metallischem Silber reducirt, welches sich als schwere, graue, körnige Masse zu Boden setzt. Man achte darauf, dass die Flüssigkeit immer alkalisch reagirt, und vermeide einen Ueberschuss von Traubenzucker. Das Ende der Umwandlung erkennt man daran, dass eine abfiltrirte, kleine Probe des Niederschlages nach sorgfältigem Auswaschen mit kochendem Wasser (?) sich völlig klar in verdünnter, reiner Salpetersäure auflöst (?). Sollte keine absolut klare Lösung erzielt werden, so ist die Reduction noch unvollkommen und muss durch erneuten Zusatz von Alkali und Traubenzucker zu Ende geführt werden. Erhält man endlich mit einer Probe durch Salpetersäure eine klare Lösung, so wird das Silber

mit Lösung

$$6Ag + 8HNO_3 = 6AgNO_3 + 2NO + 4H_2O$$

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$

$$2AgCl + 2NaOH = Ag_2O + 2NaCl + H_2O$$

Reinbtsf. Zuckerlösung in 1/2 H_2O, in 4 Alkohol
unverändert

$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O$

$Ag_2O = 2Ag + O$

$2AgNO_3 + Na_2CO_3 = Ag_2CO_3 + 2NaNO_3$

$Ag_2CO_3 \cdot 2NH_3$

in der Schale durch Decantation mit heissem Wasser gewaschen, bis die alkalische Reaction des Wassers verschwunden ist und dasselbe beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne den geringsten Rückstand verdunstet. Das nun reine Silber wird alsdann abfiltrirt und bei 100° getrocknet. Hierauf schmilzt man das Silber; hiezu versehe man ein Stück gebrannten Kalkes mit einem Grübchen, bringe das Silber in kleinen Portionen hinein und richte darauf die Spitze der Gebläseflamme. Das Metall schmilzt zu einem rein weissen, glänzenden Regulus, welcher heiss in eine mit Wasser gefüllte Porzellanschale, deren Boden mit Filtrirpapier bedeckt ist, geworfen und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, gewaschen und getrocknet wird.

Das wichtigste Silbersalz ist Silbernitrat (?), Argentum nitricum, Höllenstein. Zur Darstellung desselben löse man das gewonnene reine Silber in reiner Salpetersäure in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase unter gelindem Erwärmen auf, verdampfe die klare Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne und wiederhole diese Operation nach jedesmaliger Zugabe von etwas Wasser so lange, bis der Geruch nach Salpetersäure verschwunden ist und eine in Wasser aufgenommene Probe des Salzrückstandes eine neutrale Reaction besitzt. Dann löse man in möglichst wenig kochendem Wasser, sammle die nach mehrstündigem Stehen gebildeten Krystalle auf einem Trichter, lasse abtropfen und auf Fliesspapier unter Lichtabschluss (?) trocknen.

Zusammensetzung, Krystallform, Löslichkeit in Wasser und Alkohol, Reaction der Lösung (?). Aussehen der Handelsproducte (?). Anwendung in der Medicin als Aetzmittel.

Eine mässig verdünnte Lösung von salpetersaurem Silber gibt folgende Reactionen:

Aetzende Alkalien und alkalische Erden rufen einen braunen Niederschlag (?) hervor, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure (?). Verhalten des getrockneten Niederschlages (?) beim Erhitzen (?).

Alkalicarbonate fällen gelblichweisses Silbercarbonat (?), ? in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich. Da die Lösungen von Alkalihydroxyden in der Regel mehr oder weniger Alkali-

carbonat enthalten (?), so kann die Oxydfällung durch eine Beimengung von Carbonat heller erscheinen.

Ammoniak fällt braunes Oxyd, das sich aber im geringsten Ueberschuss dieses Fällungsmittels leicht löst (?); enthält die Silbersalzlösung viel freie Säure, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag (?).

Das Silberoxyd ist eine starke Basis (?). Die Silbersalze sind meist farblos. Löslichkeit verschiedener Silbersalze? Lichtempfindlichkeit der Silbersalze (?). Photographie.

Salzsäure und lösliche Chloride fällen aus Silbernitratlösung einen weissen, käsigen Niederschlag (?); beim Erwärmen ballt er sich zusammen und setzt sich zu Boden, so dass die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar wird. Man prüfe das Verhalten des Niederschlags gegen Salpetersäure, Ammoniak, Lösungen von unterschwefligsaurem Natrium und Cyankalium (?). Verhalten der ammoniakalischen Chlorsilberlösung gegen Salpetersäure? Chlorsilber schmilzt ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen Masse. Chlorsilber ist die Form, in welcher das Silber fast in allen Fällen nachgewiesen, von anderen Metallen getrennt und quantitativ bestimmt wird. „Salzsäure ist das Reagens auf Silber“, wie umgekehrt „Silberlösung das Reagens auf Salzsäure und deren Salze“. Empfindlichkeit dieser Reactionen!

Bromkalium und Jodkalium rufen ebenfalls Niederschläge hervor (?). Aussehen und Verhalten derselben gegen Salpetersäure, Ammoniak, unterschwefligsaures Natrium und Cyankalium (?).

Cyankalium oder Blausäure erzeugt einen weissen Niederschlag (?), leicht löslich im Ueberschuss von Cyankalium (?) und in Ammoniak, unlöslich in Säuren. Lichtbeständig; zersetzt sich beim Glühen (?), Unterschied von Chlorsilber.

Schwefelcyankalium gibt eine weisse Fällung (?), ebenso Schwefelcyaneisen (aus Schwefelcyankalium und Eisenalaunlösung), wobei in letzterem Falle natürlich Entfärbung eintritt (?). Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

$2AgNO_3 + 2NH_3 + H_2O = 2NH_4NO_3 + Ag_2O$
$Ag_2O + 2NH_3 = Ag_2O \cdot 2NH_3$ (Knallsilber)

die Salze reagieren neutral

die Silbersalze werden reduziert

$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$

in HNO_3 unlöslich in NH_3 löslich $= AgCl \cdot 3NH_3$
$AgCl + Na_2S_2O_3 = Na_3AgS_2O_3 + NaCl$
$2AgCl + 4KCN = 2AgCN, 2KCN + 2KCl$
$AgCl \cdot 3NH_3 + 3HNO_3 = AgCl + 3NH_4NO_3$
= die empfindlichste und wichtigste ist

AgBr blassgelb AgJ gelbgrün
in HNO_3 beide unlöslich; AgBr in NH_3 schwer, AgJ nicht löslich
in $Na_2S_2O_3$ + KCN nur AgCl löslich

von AgCN

zersetzt sich in Ag, gasförmiges $(CN)_2$ und braunschwarzes festes Paracyan $(CN)_x$

$CNSK + AgNO_3 = CNSAg + KNO_3$
$Fe(CNS)_3 + 3AgNO_3 = 3AgCNS + Fe(NO_3)_3$

$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$

gelbes

in NH_3 u. HNO_3 löslich

gelbes Tricalciumphosphat weiß.

$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$

$Ag_2CrO_4 + 2HCl = 2AgCl + H_2CrO_4$

$K_2PO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2PO_4 + 2KNO_3$

$2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2HNO_3$

$2AgNO_3 + Na_2CO_3 + C = 2Ag + 2NaNO_3 + CO_2 + CO$

[illegible], Silberglanz Ag_2S, Silberkupferglanz $Ag_2S \cdot Cu_2S$ [illegible] des
[illegible] Rotgültigerz $Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$ oder Silberantimonglanz $Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$
[illegible] " " $As_2S_3 \cdot 3Ag_2S$
Hornsilber $AgCl$

$Pb + O = PbO$

$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$

Natriumphosphat gibt einen eigelben Niederschlag (?). Reaction der überstehenden Flüssigkeit (?), Löslichkeit des Niederschlags in Ammoniak und Salpetersäure (?). Wie verhalten sich Pyro- und Metaphosphate gegen Silberlösung?

Kaliumchromat erzeugt einen braunroten, bald krystallinisch werdenden Niederschlag (?), löslich in Salpetersäure und in Ammoniak, zersetzbar durch Salzsäure und Chloride (?), sowie durch fixe Alkalien (?).

Schwefelsäure und Sulfate fällen aus concentrirten Silbernitratlösungen einen aus heissem Wasser krystallisirenden Niederschlag (?).

Schwefelwasserstoff[1]) erzeugt einen schwarzen Niederschlag (?), der in verdünnten Säuren, Ammoniak, verdünnten Lösungen von Schwefelalkalien unlöslich, dagegen in Salpetersäure, besonders beim Erwärmen (etwas auch in Cyankalium), löslich ist (?). „Anlaufen" von Silbergeräten (?).

Alle Silberverbindungen geben auf Kohle mit Soda geschmolzen ein glänzend weisses, dehnbares Metallkorn ohne Beschlag (?). Man bringe ein Körnchen Zink, ein Stückchen Kupfer in eine Silberlösung; es scheidet sich metallisches Silber ab (?). In einem Reagensrohr fügt man zu Silbernitratlösung vorsichtig Ammoniak, bis eben wieder Lösung eingetreten ist, gibt dann mit einem Glasstab eine Spur Alkalilauge zu und setzt dann Seignettesalzlösung zu. Die Flüssigkeit scheidet metallisches Silber beim gelinden Erwärmen (keinesfalls kochen) in Form eines festhaftenden Spiegels an den Gefässwänden ab. Versilbern.

Quantitative Bestimmung des Silbers, gewichts- und massanalytisch?

Vorkommen des Silbers im Mineralreiche?

28. Blei.

Bläulichgraues, sehr dehnbares, weiches Metall. Schmelzpunkt 326°, bei sehr hoher Temperatur flüchtig; verbrennt an der Luft mit bläulichweisser Flamme (?).

Lösungsmittel ist Salpetersäure (?); von Schwefelsäure und Salzsäure kaum angegriffen, natürlich aber von Königswasser (?).

---

[1]) Vgl. S. 41, Anmerkung.

Bleinitrat, Entstehung, Krystallform, Löslichkeit in Wasser, Reaction dieser Lösung, Geschmack (?). Alle Bleisalze sind giftig. — Zu den folgenden Reactionen verwende man eine Lösung von Bleinitrat.

Alkalien erzeugen einen weissen Niederschlag von Bleihydroxyd (?). Dieses ist die Basis der Bleisalze; es löst sich leicht in Salpetersäure und Essigsäure (?). Bleizucker, Bleiessig (?). Von einem Ueberschuss von Alkalilauge wird es, namentlich in der Wärme, gelöst zu Plumbit (?); ebenso lösen sich die unlöslichen Bleisalze in überschüssigem Alkali. Analogie mit?

Ammoniak fällt Bleihydroxyd (aus Bleiacetat langsam und unvollständig) unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag gibt beim Glühen im Porzellantiegel Wasser ab, Massicot, schmilzt und erstarrt beim Erkalten zu einer rötlichgelben, krystallinischen Masse, Lithargyrum, Bleiglätte (?).

Alkalicarbonate fällen basisches Bleicarbonat, Bleiweiss (?). Der Niederschlag ist in Alkalien und Salpetersäure löslich (?). Wie wird Bleiweiss im Grossen dargestellt? Verhalten gegen kohlensäurehaltiges Wasser, Gefährlichkeit der Bleiröhren für Wasserleitungen?

Chlorwasserstoff oder lösliche Chlormetalle fällen weisses Chlorblei (?), ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser oder in concentrirter Chlorwasserstoffsäure; in verdünnter Chlorwasserstoffsäure viel schwieriger löslich, als in reinem Wasser. Man löse Chlorblei in siedendem Wasser und lasse erkalten (?). In Ammoniak ist das Chlorblei unlöslich. Unterschied von Chlorsilber (?).

Jodkalium bringt einen gelben Niedersehlag (?) hervor, löslich in kochender Essigsäure und aus dieser Lösung beim Erkalten in goldgelben Flimmerchen sich wieder abscheidend.

Verdünnte Schwefelsäure oder lösliche Sulfate erzeugen einen weissen Niederschlag (?), welcher in Wasser fast, in verdünnter (einprocentiger) Schwefelsäure und in 30 %igem Alkohol ganz unlöslich ist. Bleisulfat löst sich in der Kälte in basisch weinsaurem oder essigsaurem Ammonium (?) (zu

regulären Oktaeder, in 87 H_2O löslich
farbe, sich leicht zusammenziehend

$Pb(NO_3)_2 + 2KOH = Pb(OH)_2 + 2KNO_3$

$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$

$Pb(OH)_2 + 2KOH = Pb(OK)_2 + 2H_2O$

$Pb(NO_3)_2 + 2NH_3 + 2H_2O = 2NH_4NO_3 + Pb(OH)_2$

massicot - gelbes amorphes Bleioxyd

PbO

$3Pb(NO_3)_2 + 3K_2CO_3 + H_2O$
$= 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 6KNO_3 + 3CO_2$

$Pb(NO_3)_2 + 2NaCl = PbCl_2 + 2NaNO_3$

rhombische Nadeln
in NH_3 bildet sich bas. Bleichlorid $Pb(OH)Cl$

$Pb(NO_3)_2 + 2KJ = PbJ_2 + 2KNO_3$

$Pb(NO_3)_2 + K_2SO_4 = PbSO_4 + 2KNO_3$

zu bas. weinsaures. reich. basisch. Blei

$PbSO_4 + 4KOH = K_2SO_4 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$

$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2KNO_3$

$2PbCrO_4 + 2NH_3 + 2H_2O = PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2 (NH_4)_2CrO_4$

derselbe bildet sich bei wenig Alkali, bei mehr bildet sich $2PbCrO_4 + 8KOH = 2K_2CrO_4 + 2Pb(OH)_2 + 4H_2O$

$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3$

$PbSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + PbS$

$Pb(OH_2) + 2Br = 2KBr + PbO_2$

$Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O + 2Cl = PbO_2 + 2HCl + 2CH_3COOH$

$PbO_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O + O$

$PbO_2 + 4HCl = PbCl_4 + 2H_2O$; $PbO_2 + H_2SO_3 = PbSO_4 + H_2O$

$PbO_2 + 4HCl$ = kocht!

Pb_3O_4 durch Erhitzen von PbO auf 300–400°

$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$

$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2Cl + 2H_2O$

$PbCl_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HCl$

Mennige ist bleibleiazt Salz der Orthoblei(säure H_4PbO_4) H_2PbO_3 $= Pb_2PbO_4$

PbO_2 ist der Anhydrid der Bleisäure

gelber Niederschlag von bleiazt

bereiten durch Zusammenmischen gleicher Volumina Weinsäure und Ammoniak etc.) und, besonders beim Erwärmen, in Alkalilaugen (?). (Unterschied von Baryumsulfat.) In der Reductionsflamme wird das Salz leicht reducirt (?).

Kaliumchromat fällt gelbes chromsaures Blei, Chromgelb (?). Man erwärme eine Probe mit Ammoniak, Chromrot (?). Eine andere Probe werde mit wenig und mit überschüssiger Natronlauge behandelt (?).

Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen, schwach sauren oder alkalischen Bleilösungen braunschwarzes Bleisulfid (?), aus stark sauren Lösungen fällt zuerst rotbraunes Bleisulfochlorid $PbCl_2$, $2\,PbS$. Bleisulfid ist unlöslich in Schwefelalkalien, zersetzbar durch heisse Salpetersäure (?). Man behandle gefälltes Beisulfalt mit Schwefelwasserstoff (?). Alle Bleisalze, auch die unlöslichen, werden durch längere Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium in Schwefelblei umgewandelt. Nachweis sehr kleiner Mengen von Blei, z. B. im Trinkwasser?

Eine alkalische Bleilösung oder eine mit Natriumacetat versetzte Bleizuckerlösung werde mit Bromwasser erwärmt, wodurch das Blei vollständig als braunes **Bleidioxyd**, Bleisuperoxyd, abgeschieden wird (?). Das Bleisuperoxyd hat keine basischen Eigenschaften. Es verhält sich gegen Säuren wie der Braunstein; man prüfe das Verhalten gegen Salpetersäure, gegen Salzsäure, gegen schweflige Säure (?). Verhalten beim Erhitzen für sich? Verwendung in der Analyse?

Mennige, Minium, Zusammensetzung und Darstellung (?). Man übergiesse Mennige mit verdünnter Salpetersäure, erwärme und filtrire. Der Rückstand werde mit Salzsäure erwärmt (?); das Filtrat prüfe man mit Schwefelsäure (?). Was ist Mennige?

Man erhitze eine Bleiverbindung mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr; es entsteht ein ductiles Metallkorn und ein gelber Beschlag (?). Man bringe eine auf einem steifen Asbestfaden befindliche Probe einer Bleiverbindung in die leuchtende Spitze einer kleinen Bunsen'schen Flamme und halte dicht darüber eine mit Wasser gefüllte Porzellanschale: Metallbeschlag. Hält man die Porzellanschale etwas höher, über die Spitze des Flämmchens, so erhält man den gelblichen

Oxydbeschlag; derselbe ist durch Beräuchern mit alkoholischer Jodlösung, die man mittels eines an einem Platindraht befestigten Asbestbündels brennend unter der noch mit Wasser gefüllten Schale hin und her bewegt, in den Jodidbeschlag, letzterer durch Schwefelwasserstoff in den Sulfidbeschlag zu verwandeln (?).

Quantitative Bestimmung des Bleis?

Welche sind die wichtigsten Bleimineralien?

29. Quecksilber.

Quecksilber ist silberweiss. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; Schmelzpunkt — 40°. Siedepunkt 360°. Amalgame (?).

Lösungsmittel ist Salpetersäure; bei überschüssigem Metall und verdünnter kalter Säure entsteht Mercuronitrat, salpetersaures Quecksilberoxydul (?), bei überschüssiger heisser Säure bildet sich Mercurinitrat, salpetersaures Quecksilberoxyd (?). — Quecksilber wird auch von heisser concentrirter Schwefelsäure (?) und Königswasser (?) angegriffen, nicht von Salzsäure, nicht von verdünnter Schwefelsäure.

Mercuronitrat. Farbloses, krystallisirendes, wasserlösliches Salz; auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich aus seiner Lösung basisches Salz ab, in der Lösung ist?

Alkalien erzeugen einen schwarzen Niederschlag (?), welcher am Lichte und beim Erwärmen leicht zerfällt (?); unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

Ammoniak fällt die Mercurosalze, wobei dieselben Verbindungen entstehen, wie aus Mercurisalzen und Ammoniak mit dem Unterschied, dass die Mercurosalzfällungen durch metallisches Quecksilber schwarzgefärbt sind (?).

Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle rufen auch in sehr verdünnten Lösungen von Mercurosalzen einen weissen Niederschlag von Mercurochlorid, Quecksilberchlorür (?), (Calomel, Hydrargyrum chloratum) hervor, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Chlorwasser, Königswasser (?), kochender starker Salpetersäure (?). — Beim Uebergiessen mit Natronlauge (?), Ammoniak (?) wird es schwarz, charakteristisch! — Anwendung in der Medicin.

Bleiglanz: PbS; Cerussit Weißbleierz $PbCO_3$
Crocoisit $PbCrO_4$: chrom. o. Rothbleierz $PbCrO_4$
Molybdän o. Gelbbleierz $PbMoO_4$

Natrium amalgam, bei der Entsorbition von Ag-Cu; als Reductionsmittel in Verg. Chem.
Zinn " Ag-Zn alloy
" Zink " bei Elektrisch immersion
Cadmium, Zinn, Silberamalgam; zum Feldmachen der Gold

$6Hg + 8HNO_3 = 6HgNO_3 + 2NO + 4H_2O$
$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$
$3Hg + 6HCl + 2HNO_3 = 3HgCl_2 + 2NO + 4H_2O$

$2HgNO_3 \xrightarrow{+H_2O} Hg_2(NO_3)(OH) + HNO_3$

$2HgNO_3 + 2KOH = Hg_2O + 2KNO_3 + H_2O$
$Hg_2O = HgO + Hg$

$2HgNO_3 + NH_3 + H_2O = NH_2Hg_2NO_3 + HNO_3$
$2HgNO_3 + NH_3 = NH_2HgNO_3 + HNO_3 + Hg$

$HgNO_3 + NaCl = HgCl + NaNO_3$

$HgCl + Cl = HgCl_2$
$6HgCl + 6HCl + 2HNO_3 = 6HgCl_2 + 2NO + 4H_2O$
$6HgCl + 8HNO_3 = 3HgCl_2 + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
$2HgCl + 2NaOH = Hg_2O + 2NaCl + H_2O$

$HgNO_3 + KJ = KNO_3 + HgJ$.

$2HgJ = HgJ_2 + Hg$

$2HgJ + 2KJ = HgJ_2 \cdot 2KJ + Hg$

$2HgNO_3 + K_2CrO_4 = Hg_2CrO_4 + 2KNO_3$

~~$Hg_2CrO_4 + 2HNO_3 = 2HgNO_3 + H_2CrO_4$~~ Schwärzung

$2Hg_2CrO_4 = 4Hg + Cr_2O_3 + 5O$

$2HgNO_3 + H_2S = HgS + Hg + 2HNO_3$

$3HgS + 6HCl + 2HNO_3 = 3HgCl_2 + 2NO + 4H_2O + 3S$

wenn die Oxydulsalze nicht in Oxydsalze übergehen

$HgCl + Cl = HgCl_2$; $HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O$

im Großen $HgSO_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4$

leicht sublim. Sublimat oder kryst. Aufnahme

in 15 T H_2O u. 3 T CH_3CH_2OH Corrosiv

$HgCl_2 + 2NaCl = HgCl_2 \cdot 2NaCl$ Doppelsalz

$Hg(NO_3)_2 + H_2O = \underbrace{Hg(OH)(NO_3)}_{\text{gelb.}} + HNO_3$

$HgCl_2 + 2KOH = HgO + 2KCl + H_2O$

wird von Säuren (CO₂ Luftsäure) angegriffen

bei 300° wird's rot und bei 400° = HgO = Hg + O

zur Darstellung des Ni

$Hg(NO_3)_2 + 3Hg = 4HgO + 2NO$; wird von Säuren nicht angegriffen

$2HgCl_2 + Na_2CO_3 = HgCl_2 \cdot HgO + 2NaCl + CO_2$

Jodkalium scheidet einen grünlichgelben Niederschlag (?) ab (Hydrargyrum jodatum), besonders am Lichte leicht zersetzbar (?); es zerfällt rasch, wenn man überschüssiges Jodkalium zugibt (?).

Chromsaures Kalium erzeugt einen purpurroten Niederschlag (?). Verhalten gegen Salpetersäure (?), beim Glühen?

Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium erzeugen einen schwarzen Niederschlag, der aus einem Gemenge von Mercurisulfid und fein verteiltem Quecksilber besteht (?); unlöslich in Schwefelammonium, löslich in Königswasser (?).

Die den Mercurosalzen zu Grunde liegende Basis, das Mercurooxyd oder Quecksilberoxydul, hat nur schwach basische Eigenschaften (?). Viele Mercuroverbindungen sind sehr unbeständig, indem sie unter Metallabscheidung in Mercuriverbindungen übergehen (?). Durch Oxydationsmittel werden sie ausnahmslos in Mercurisalze verwandelt.

Mercurichlorid. Quecksilberchlorid, Sublimat, Hydrargyrum bichloratum. Darstellung, Aussehen? Wie verhält es sich beim Erhitzen für sich im Röhrchen? Löslichkeit in Wasser und Alkohol? Verflüchtigt sich etwas mit den Wasserdämpfen beim Eindampfen seiner Lösungen; nicht aber nach Zusatz von Kochsalz (?). Anwendung in der Medicin? — Aus seiner Lösung scheidet reines Wasser kein basisches Salz ab, wohl aber aus den Lösungen anderer Mercurisalze; auszuführen mit Mercurinitrat (?).

Man verwende zu den folgenden Reactionen eine Lösung von Mercurichlorid.

Alkalien erzeugen einen orangegelben, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag (?); Löslichkeit in Säuren (?). Erhitzen auf dem Platinblech (?). Geschlämmtes Quecksilberoxyd, Anwendung in der Analyse (?). — Wie wird das rote Quecksilberoxyd dargestellt, und wodurch unterscheidet es sich von dem gelben?

Natriumcarbonat erzeugt einen rotbraunen Niederschlag von basischem Chlorid (?). Reines, von secundärem Carbonat freies primäres Alkalicarbonat ruft keinen Niederschlag hervor; erst nach einiger Zeit bildet sich eine geringe Menge. Dieses Verhalten kann dazu dienen, primäre Alkali-

carbonate auf einen etwaigen Gehalt an secundären Carbonaten zu prüfen (?). [In einer Lösung von Mercurinitrat werden durch secundäres oder primäres Alkalicarbonat braune Niederschläge von basischen Carbonaten erzeugt (?).]

Ammoniak ruft einen weissen Niederschlag hervor (?), unschmelzbarer weisser Präcipitat, Hydrargyrum praecipitatum album, Hydrargyrum amidato-bichloratum ($HgNH_2Cl$).

Jodkalium bewirkt die Bildung eines zinnoberroten Niederschlags (?), Hydrargyrum bijodatum, der in Wasser unlöslich, in Alkohol und in überschüssigem Jodkalium löslich ist (?); Nessler's Reagens (?) vgl. S. 21.

Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium in geringer Menge erzeugen einen weissen Niederschlag, $HgCl_2$, $2HgS$, der bei weiterem Zusatz von Reagens allmälig dunkler und endlich schwarz wird (?). Der schwarze Niederschlag löst sich auch beim Kochen nicht in verdünnter Salpetersäure (?); während die gefärbten Niederschläge Quecksilber an diese Säure abgeben (?). [Starke Salpetersäure verwandelt ihn in ein weisses, unlösliches Doppelsalz $Hg(NO_3)_2$, $2HgS$.] Lösungsmittel ist Königswasser (?), (auch Schwefelkalium löst ihn etwas). — Das Quecksilbersulfid tritt in zwei Modificationen auf; welches ist die andere Modification desselben, Aussehen, Unterscheidung?

Frisch gefälltes Quecksilberoxyd werde mit Cyankaliumlösung übergossen; es entsteht eine fast klare Lösung, was enthält dieselbe? Von Natronlauge wird sie nicht verändert (?), wohl aber von Schwefelwasserstoff (?). — Quecksilbercyanid ist das einzige wasserlösliche, einfache Cyanid eines Schwermetalles. Einige Tropfen Silbernitrat fällen aus der wässerigen, neutralen Lösung des Salzes kein Silbercyanid (?). Lösliche Doppelcyanide (?). Aussehen, Löslichkeit in Alkohol (?). Beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne Rückstand flüchtig. Man erhitze eine Messerspitze gepulvertes Quecksilbercyanid im Reagensrohr, bis es schwarz wird, und suche das entweichende Gas (Vorsicht) zu entzünden (?).

Eine Sublimatlösung wird mit wenig Stannochlorid versetzt, wodurch eine weisse Fällung (?) entsteht, die mit mehr Stannochlorid grau wird (?), namentlich beim Erwärmen. Man erwärme Sublimat mit schwefliger Säure (?), mit phos-

$3Hg(NO_3)_2 + 3Na_2CO_3 = HgCO_3 \cdot 2HgO + 6NaNO_3 + 2CO_2$ oder
$4Hg(NO_3)_2 + 4Na_2CO_3 = HgCO_3 \cdot 3HgO + 8NaNO_3 + 3CO_2$

$HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + NH_4Cl$

$HgCl_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2KCl$

$2HgCl_2 + H_2S = HgCl_2 \cdot HgS + 2HCl$
$HgCl_2 \cdot HgS + H_2S = 2HgS + 2HCl$

$3HgS + 6HCl + 2HNO_3 = 3HgCl_2 + 2NO + 4H_2O + 3S$
der abgeschiedene S wird weiterhin abgeführt zu H_2SO_4
$HgS \cdot K_2S$
zinnoberhaltig; schwarz dem Ag.

$HgO + 2KCN + H_2O = Hg(CN)_2 + 2KOH$
$Hg(CN)_2 + H_2S = HgS + 2HCN$

$2Hg(CN)_2 + 2AgNO_3 = Hg(CN)_2 \cdot 2AgCN + Hg(NO_3)_2$
in Verkehrsol im Eisen
$Hg(CN)_2$ zerfällt in Hg, CN u. $(CN)_x$

$2HgCl_2 + SnCl_2 = 2HgCl + SnCl_4$
$2HgCl + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$
$2HgCl_2 + H_2PO_3 + H_2O = 2HgCl + H_2PO_4 + 2HCl$
$2HgCl + H_2PO_3 + H_2O = 2Hg + H_2PO_4 + 2HCl$
$2HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O = 2HgCl + H_3PO_4 + 2HCl$

Beim Erwärmen

$2HgCl + H_3PO_3 + H_2O = 2Hg + H_3PO_4 + 2HCl$

$HgCl_2 + Na_2CO_3 = Hg + 2NaCl + CO_2 + O$

zubringen, als Zinnober HgS
mit Schwefelleber Dämpfen in der Hitze bildet sich $HgCl$

CuO

$CuCO_3 + Cu(OH)_2$; $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$;
verbrennt HCl u. H_2SO_4 löst sich bei Luftzutritt
Cu u. Zn = Messing; Cu u. Sn = Bronze; Ni u. Cu Münzen
$CuSO_4 + 5H_2O$; trikline Krystalle

zieht H_2O sehr von
$CuSO_4 = CuO + SO_3$
zum
Feuer; Brechen verursacht
wird zum

phoriger Säure (?). (Quantitative Bestimmung des Quecksilbers mittels phosphoriger Säure.) — Quecksilberoxydsalze werden durch Reductionsmittel zuerst in Oxydulsalze und diese in metallisches Quecksilber übergeführt.

Aufzählung und vergleichende Ausführung derjenigen Reactionen, welche zur Unterscheidung von Oxydul und Oxydverbindung dienen können (?).

Alle Quecksilberverbindungen verflüchtigen sich beim Erhitzen, meist unter Zersetzung (?), die Halogensalze unzersetzt.

Man glühe Sublimat mit der 8—10 fachen Menge trockener Soda gemengt im Röhrchen und beobachte den kälteren Teil desselben (?).

Quantitative Bestimmungsmethoden?

Vorkommen in der Natur?

30. Kupfer.

Rotes Metall, dehnbar, schwer schmelzbar, kaum flüchtig. Beim Glühen bedeckt es sich mit einer schwarzen Kruste (?), beim Liegen an der Luft mit einer grünlichen Schichte (basisches Carbonat). Lösungsmittel ist Salpetersäure (?); heisse, concentrirte Schwefelsäure (?) und Königswasser (?) greifen es auch an, nicht verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure. Verhalten gegen Luft und Säure? Legirungen (?).

Cuprisulfat, schwefelsaures Kupfer, Kupfervitriol (?). Farbe, Krystallform, Krystallwasser (?), luftbeständig. Verliert bei gelindem Erhitzen, ohne zu schmelzen, (100°) Wasser und geht in weisses Salz über, das noch 1 Molekül Wasser enthält; bei höherer Temperatur wird es wasserfrei. Man befeuchte eine Probe des weissen Salzes mit Wasser (?). Eine Spur des verknisterten Salzes werde am Platindraht erhitzt, bis sie schwarz (?) ist; dann befeuchte man mit etwas Salzsäure und bringe wieder in die Flamme, charakteristische Kupferflamme (?). — Löslichkeit des Salzes in Wasser, Farbe, Reaction der Lösung, Geschmack (?). Giftig. Man erwärme die blaue Kupfersulfatlösung mit Chlornatriumlösung, was findet statt? Farbe der Flüssigkeit?

Mit einer Kupfersulfatlösung sind folgende Reactionen anzustellen:

Alkalien rufen in der Kälte einen voluminösen, grünlichblauen Niederschlag (?) hervor, der beim Kochen schwarz (?) wird, ohne sich zu lösen. Wie entsteht Cuprioxyd auf trockenem Wege? Was entsteht beim Glühen von Kupfernitrat? — Man lasse den schwarzen Niederschlag absitzen, giesse die darüber stehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab und versetze den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (?).

Alkalicarbonate fällen basisches Carbonat (?). Was ist Grünspan?

Ammoniak erzeugt, vorsichtig zugetropft, einen bläulichen Niederschlag (?), der sich im Ueberschuss mit dunkelblauer Farbe auflöst (?), vergl. bei Zink, Nickel, Kobalt etc. Man führe die Reaction auch in sehr starker Verdünnung aus, ziemlich empfindliche Reaction. — Ammoniumcarbonat verhält sich ähnlich wie Ammoniak (?). Aus der blauen Lösung fällt Natronlauge in der Kälte nichts, wohl aber beim Kochen.

Ferrocyankalium erzeugt einen, in verdünnten Säuren unlöslichen rotbraunen Niederschlag (?), zersetzbar durch Alkalien. Bei sehr geringen Kupfermengen färbt sich die Flüssigkeit rötlich. Man wiederhole die Reaction bei sehr starker Verdünnung; empfindlichste Kupferreaction.

Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium erzeugen einen schwarzen, in verdünnten Säuren und Schwefelkalium unlöslichen, in gelbem Schwefelammonium etwas löslichen Niederschlag (?). Sein Lösungsmittel ist warme Salpetersäure (?); auch in Cyankalium löst er sich (?). Beim Liegen an der Luft oxydirt sich der Niederschlag leicht (?). Beim Glühen im Wasserstoffstrom geht das Cuprisulfid in Cuprosulfid, Kupfersulfür (quantitative Bestimmung) über (?).

Cuprooxyd. Man versetze eine Kupfervitriollösung mit Weinsäure und dann mit Natronlauge, worauf keine Fällung eintreten soll, da Weinsäure die Fällung von Kupfersalzen durch Alkalien verhindert. Fehling'sche Lösung. Fügt man zu der blauen Flüssigkeit einige Tropfen Traubenzuckerlösung und erwärmt gelinde, so fällt gelbes Cuprohydroxyd aus (?), das beim Kochen in rotes Kupferoxydul übergeht.

Rhodanammonium scheidet aus Kupfervitriollösungen einen schwarzen Niederschlag von Kupferrhodanid ab (?), der

$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2 + K_2SO_4$

$3\,Cu(OH)_2 = 2\,CuO \cdot Cu(OH)_2 + 2\,H_2O$ (grünes Hydrat)

Lösung gelöst von Cu in ~~trockner~~ Luft

" " " von $Cu(NO_3)_2 = CuO + 2\,NO + 3\,O$

" " " $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

$2\,CuO \cdot Cu(OH)_2 + 3\,H_2SO_4 = 3\,CuSO_4 + 4\,H_2O$

$2\,Na_2CO_3 + 2\,CuSO_4 + H_2O = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2\,Na_2SO_4 + CO_2$

$2\,CuSO_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$

$CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = 2\,Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$

$2\,Cu(OH)_2 + 2\,(NH_4)_2SO_4 + \cancel{2\,NH_3} = 2\,CuSO_4 \cdot 4\,NH_3 + 4\,H_2O$

$2\,CuSO_4 + (NH_4)_2CO_3$

$K_4Fe(CN)_6 + 2\,CuSO_4 = Cu_2Fe(CN)_6 + 2\,K_2SO_4$

$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$

$CuS + 2\,HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2S$

$CuS + 4\,CNK = Cu(CN)_2 \cdot 2\,CNK + K_2S$

$CuS + 4\,O = CuSO_4$

$2\,CuS + 2\,H = Cu_2S + H_2S$

$2\,CNSNH_4 + CuSO_4 = (NH_4)_2SO_4 + (CNS)_2Cu$

$2(CnS)_2Cu + H_2O = 2CnSCu + 2CnSH + O$

$2KJ + CuSO_4 = CuJ + J + K_2SO_4$

$2CuJ + 2J + H_2SO_3 + H_2O = 2CuJ + 2HJ + H_2SO_4$

$2CuJ + 5NH_3 +$

$CuSO_4 + 2CnK = K_2SO_4 + (Cn)_2Cu$

$2Cu(Cn)_2 + \cancel{H_2O} = 2CuCn + 2HCn + O$

$2Cu(Cn)_2 + 4KCn = Cu_2K_4(Cn)_6 + 2Cn$

$2CuCn + 4KCn = Cu_2K_4(Cn)_6$ Anwendung

Bei NH_3 bildet sich kein Cn sondern Cyanat

$Cu_2K_4(Cn)_6 + 2H_2SO_4 = 2CuCn + 2K_2SO_4 + 4HCn$

$CuCl \cdot CO \cdot 2H_2O$ farblose Krystalle

Durch Überleitung der CuS in Cu_2S im H Strom

„ Fällung von $Cu(OH)_2$ entsteht $2CuO \cdot Cu(OH)_2$

Erhitzen, Rotkupferoxyd Cu_2O Schwarzkupferoxyd CuO

Kupferlasur $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ Malachit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ Kupferglanz Cu_2S

Kupferkies $CuFeS_2$

beim Erwärmen oder auf Zusatz von schwefliger Säure in weisses Kupferrhodanür übergeht. Dieses ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. (Wichtig für die massanalytische Bestimmung des Kupfers.)

Jodkalium bewirkt aus Kupfervitriollösung die Ausscheidung von Cuprojodid (Kupferjodür) unter Freiwerden von Jod (?), das beim Kochen entweicht; setzt man aber der Lösung schweflige Säure zu, so bildet sich sofort ein rein weisser Niederschlag (?), unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in unterschwefligsaurem Natrium und in Ammoniak.

Cyankalium erzeugt in Cuprisulfatlösung einen meist braungelben Niederschlag (?), welcher beim Erwärmen weiss wird, indem sich ein stechend riechendes, giftiges, brennbares Gas (?) entwickelt. Rascher wird der Niederschlag mit schwefliger Säure weiss (?). In überschüssigem Cyankalium lösen sich beide Niederschläge zu Cuprocyanidcyankalium, ersterer unter Entwicklung von? Man prüfe das Verhalten dieser farblosen Lösung gegen verdünnte Schwefelsäure (?). Schwefelwasserstoff verursacht in Gegenwart von überschüssigem Cyankalium keine Fällung.

Salze des Kupferoxyduls mit Sauerstoffsäuren sind kaum bekannt. Die Salze der sauerstofffreien Säuren (?) sind fast alle weiss und wasserunlöslich. Anwendung der salzsauren oder ammoniakalischen Kupferchlorürlösung zur Absorption von Kohlenoxyd in der Gasanalyse.

Aus kupferhaltigen Lösungen wird durch andere Metalle (?) z. B. Eisen, Zink, metallisches Kupfer abgeschieden.

Auf Kohle geben alle Kupferverbindungen im Reductionsfeuer rote Metallflitter, die am besten zu beobachten sind, wenn man die Schmelze mit Wasser in der Reibschale schlämmt.

Bringt man in die Borax- oder Phosphorsalzperle etwas Kupfersalz, so färbt sich dieselbe in der Oxydationsflamme grünlichblau (?); in die Reductionsflamme gehalten, erscheint die Perle nach dem Erkalten undurchsichtig rot, besonders nach Zusatz einer Spur metallischen Zinns (?). Es dient dieses Verhalten zur Unterscheidung der Kupferperle, von welcher anderen, ähnlich gefärbten Perle?

Quantitative Bestimmung?

Vorkommen des Kupfers in der Natur (?).

31. Cadmium.

Weisses, glänzendes, sehr geschmeidiges Metall. Schmilzt bei 315° und verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit braunem Rauch (?). In verdünnter Salz- oder Schwefelsäure (?) langsam, in Salpetersäure leicht löslich (?) — wie das Zink.

Die meisten Cadmiumsalze sind farblos; sie sind wasser- oder säurelöslich. Reaction der wässerigen Lösungen (?). Mit Cadmiumsulfatlösung (?) stelle man folgende Reactionen an:

Alkalien erzeugen eine weisse Fällung, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels (?).

Ammoniak bewirkt denselben Niederschlag, leicht löslich in einem Ueberschuss des Reagens (?).

Alkalicarbonate fällen weisses, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliches Cadmiumcarbonat (?).

Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällen gelbes, in verdünnten Säuren, Alkalien, Schwefelalkalien und Cyankalium unlösliches Sulfid (?). Salpetersäure, starke Salzsäure und kochende verdünnte Schwefelsäure (1 Teil concentrirte Säure und 5 Teile Wasser) lösen den Niederschlag leicht (?). Cadmiumgelb (?).

Cyankalium gibt in Cadmiumsalzlösungen einen weissen Niederschlag (?), in überschüssigem Cyankalium leicht löslich (?). Aus dieser Lösung wird durch Schwefelwasserstoff alles Cadmium gefällt (?); wichtige Reaction zur Trennung von Kupfer.

Die Cadmiumverbindungen liefern mit Soda auf Kohle geschmolzen einen braunroten Beschlag (?) ohne Metallkorn.

Quantitative Bestimmung? In welche Gruppe des periodischen Systems? Welchem andern Metalle ist das Cadmium in vielen Beziehungen ähnlich?

Vorkommen des Cadmiums in der Natur (?)

32. Wismut.

Rötlichweisses, sehr sprödes, bei 264° schmelzendes Metall; bei hoher Temperatur flüchtig. Legirungen?

Lösungsmittel ist Salpetersäure (?); ferner löslich in concentrirter Schwefelsäure (?) und Königswasser (?). Unlöslich in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure.

$Cd + O = CdO$

$3Cd + 8HNO_3 = 3Cd(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

Schwefelsäure

$CdSO_4 + 2KOH = Cd(OH)_2 + K_2SO_4$

$CdSO_4 + NH_3$

$CdSO_4 + Na_2CO_3 = CdCO_3 + Na_2SO_4$

$CdSO_4 + H_2S = CdS + H_2SO_4$

CdS

$CdSO_4 + 2KCN = Cd(CN)_2 + K_2SO_4$

$Cd(CN)_2 + 2KCN = Cd(CN)_2 \cdot 2KCN$

$Cd(CN)_2 \cdot 2KCN + H_2S = CdS + 2HCN + 2KCN$

CdO

vel CdS + Zn

— 1 Cu

oder Greenockit CdS; denn im Spektrum Anzeichen des Zn

17 Bi + 7 Zinn = 27 Bi Rose'sches Metall schm. gt bei 94°

17 Cd 1 " " 2 Bi = 47 Bi = Wood'sches Metall schm. bei 65°

$2Bi + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 2NO + 4H_2O$

$2Bi + 3H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 6H_2O$

$2Bi + 6HCl + 2HNO_3 = 2BiCl_3 + 2NO + 4H_2O$

Wismut gross Löffelspitze Tropfen

$2 Bi(NO_3)_3 = Bi_2O_3 + 6 NO + 9 O$

$Bi(NO_3)_3 + 2 H_2O = Bi(OH)_2 NO_3 + 2 HNO_3$

$Bi(NO_3)_3 + 3 NaCl = BiCl_3 + 3 NaNO_3$
$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2 HCl$

$Bi(NO_3)_3 + 3 KOH = Bi(OH)_3 + 3 KNO_3$
$Bi(NO_3)_3 + 3 NH_3 + 3 H_2O = Bi(OH)_3 + 3 NH_4NO_3$
$Bi(OH)_3 = BiO(OH) + H_2O$

$2 Bi(NO_3)_3 + 3 Na_2CO_3 + H_2O = 2 Bi(OH)CO_3 + 6 NaNO_3 + CO_2$ ~~+ HNO₃~~

$2 Bi(NO_3)_3 + 3 H_2S = Bi_2S_3 + 6 HNO_3$

$2 SnCl_2 + 4 NaOH = 2 Sn(OH)_2 + 4 NaCl$
$2 Sn(OH)_2 = H_2Sn_2O_3 + H_2O$
$H_2Sn_2O_3 + 2 NaOH = Na_2Sn_2O_3 + 2 H_2O$
$Bi(NO_3)_3 + 3 NaOH = Bi(OH)_3 + 3 NaNO_3$
$Na_2Sn_2O_3 + 4 Bi(OH)_3 + 2 NaOH = 2 Na_2SnO_3 + 4 BiO + 7 H_2O$
$Na_2Sn_2O_3 + 2 BiO + 2 NaOH = 2 Na_2SnO_3 + 2 Bi + H_2O$

Lösung von Bi_2O_3

mit $BiOCl$
in die V Gruppe.

Verbindungen; der Wismutoxyd Bi_2O_3, Wismutglanz Bi_2S_3 und der Tetradymit $Bi_2S_3 \cdot Bi_2Te_3$

Wismutnitrat. Darstellung, Aussehen, Geschmack (?). Verhalten beim Erhitzen für sich, im kleinen Massstabe auszuführen; Rückstand (?). Wismutnitrat ist in sehr wenig Wasser löslich. Durch mehr Wasser wird ein Teil des Salzes zersetzt, indem saures Salz in Lösung geht und weisses, basisches Salz sich ausscheidet (?). Bismutum subnitricum, Magisterium bismuti, Schminkweiss. — Je neutraler die Lösungen der Wismutsalze sind, desto weniger Wismut bleibt in Lösung; am vollständigsten ist die Fällung einer möglichst neutralen Nitratlösung mittels verdünnter Chlornatriumlösung (?). — Die basischen Wismutsalze sind unlöslich in Weinsäure und sauren weinsauren Salzen (Unterschied von Antimon), löslich aber in basisch weinsaurem Ammonium (wie Blei).

Fixe Alkalien und Ammoniak rufen die Bildung eines weissen Niederschlages (?) hervor, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Siedend heiss gefällt besitzt er die Zusammensetzung $BiO \cdot OH$.

Alkalicarbonate fällen in der Siedehitze alles Wismut als basisches Carbonat (?).

Schwefelwasserstoff fällt aus nicht zu stark sauren oder neutralen Lösungen das Wismut als schwarzbraunes Sulfid (?). Lösungsmittel ist heisse, verdünnte Salpetersäure.

Versetzt man eine Lösung von Zinnchlorür so lange mit Natronlauge, bis der zuerst entstehende weisse Niederschlag (?) sich wieder gelöst hat und ein neuer Zusatz von Natronlauge keine Fällung mehr hervorruft, und fügt man dann allmälig eine wismuthaltige Lösung zu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, metallisches Wismut enthaltend (?). Wichtig, empfindliche und charakteristische Reaction auf Wismutverbindungen.

Alle Wismutverbindungen geben mit Soda auf Kohle geschmolzen spröde Metallkörner und einen dunkelgelben Beschlag (?).

Quantitative Bestimmung?

In welche Gruppe des periodischen Systems gehört das Wismut? Vorkommen in der Natur?

Scheidung von Ag, Pb, Hg, Cu, Cd, Bi.

Man mische je ganz geringe Mengen von den Lösungen der Nitrate dieser Metalle (Quecksilber als Oxydul und Oxyd) und scheide aus dem Gemenge die Metalle einzeln nach folgendem Verfahren wieder ab.

Man versetze mit verdünnter Salzsäure, so lange ein Niederschlag entsteht; derselbe enthält alles Silber als $AgCl$, alles als Oxydul (?) vorhandenes Quecksilber als $HgCl$ und einen Teil (?) des Bleis als $PbCl_2$. Nach dem Absitzen wird abfiltrirt und ausgewaschen.

Behandlung des Ag, Hg und Pb enthaltenden Niederschlages. Durch Auskochen mit Wasser wird demselben das **Pb** entzogen und letzteres in diesen Auszügen durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und dem gleichen Volumen Alkohol, als weisses Bleisulfat nachgewiesen. Der bleifreie Rückstand wird mit Ammoniak übergossen, wodurch Chlorsilber in Lösung geht und **Hg** in schwarzes, unlösliches Gemisch von **Hg** und weissem Präcipitat verwandelt wird. Das **Ag** wird aus dem Filtrat davon durch Salpetersäure wieder als weisses, in Salpetersäure unlösliches Chlorsilber nachgewiesen.

Behandlung des Filtrates. In das in einem Becherglas befindliche schwach saure Filtrat (enthält dasselbe mehr als 2—3% freie Säure, so muss dieselbe mit Ammoniak abgestumpft werden) leitet man einen mässigen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange ein, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Dann giesst man 1 ccm derselben in ein Reagensrohr, versetzt mit dem 2—3fachen Volumen Schwefelwasserstoffwasser und erwärmt; erst wenn dabei keine weitere Fällung eintritt, kann die Abscheidung der Sulfide als vollendet betrachtet werden. Nun filtrirt man sofort ab und wäscht aus. Auf dem Filter hat man dann folgende Sulfide: HgS, PbS, CuS, CdS, Bi_2S_3. Man lässt möglichst abtropfen und klatscht in ein Porzellanschälchen ab. Das Gemenge der Sulfide wird in dem Porzellanschälchen mit wenig verdünnter, ca. 20%iger Salpetersäure übergossen und erwärmt. Unter Entwicklung roter Dämpfe und Abscheidung von

Schwef
selbe i
wärme
aufzulö
Kupfer
Da
Cu, C
meterr
wodur
ein kl
wird.
entfer
Schälc
dichte
Entfer
Erkalt
Schwe
dern S
sulfat
Da
mit s
färbte
wird
wenig
Metal
D
mit C
Diese
3KCy
von S
Cd a
dadur
bis d
ständ
mitte
ausfä

Schwefel geht alles mit Ausnahme des **Hg** in Lösung. Dasselbe ist nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch Erwärmen mit Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure aufzulösen (?) und aus dieser Lösung durch metallisches Kupfer (?) oder Zusatz von Zinnchlorür (?) abzuscheiden.

Das salpetersaure Filtrat von HgS, welches noch Pb, Cu, Cd und Bi (?) enthält, wird mit mehreren Cubikcentimetern (höchstens 10) verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch **Pb** grösstenteils als Sulfat ausgefällt wird, während ein kleiner Rest durch die Salpetersäure in Lösung gehalten wird. Zur Abscheidung dieses Restes muss die Salpetersäure entfernt werden; zu diesem Zwecke dampft man in einem Schälchen auf dem Drahtnetz so lange ein, bis das Auftreten dichter, weisser Schwefelsäuredämpfe auf die nun völlige Entfernung der Salpetersäure schliessen lässt (?). Nach dem Erkalten übergiesst man den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (man wählt zweckmässig nicht Wasser, sondern Schwefelsäure, um etwa (?) gebildetes basisches Wismutsulfat in Lösung zu bringen) und filtrirt vom Bleisulfat ab.

Das Filtrat, welches jetzt noch Cu, Cd, Bi enthält, wird mit so viel Ammoniak versetzt, dass eine intensiv blau gefärbte Lösung (?) entsteht. **Bi** fällt als Hydroxyd aus und wird nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Auflösen in wenig Salzsäure durch eine Natriumstannitlösung als schwarzes Metall (?) identificirt.

Das Cu und Cd enthaltende blaue Filtrat wird so lange mit Cyankaliumlösung versetzt, bis es farblos geworden ist. Diese Lösung enthält das Kupfer als Cuprodoppelsalz $CuCy$, $3KCy$, das Cadmium als $CdCy_2$, $2KCy$. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wird letzteres zersetzt, indem sich **Cd** als gelbes Sulfid abscheidet. Im Filtrat weist man **Cu** dadurch nach, dass man so lange mit Salpetersäure erwärmt, bis das anfänglich sich abscheidende Schwefelkupfer vollständig oxydirt ist, dann mit Ammoniak neutralisirt und mittels Ferrocyankalium rotbraunes Ferrocyankupfer (?) ausfällt.

IV. Abschnitt.

33. Antimon.

Sprödes, bläulichweisses Metall. Schmelzpunkt 430°. Erhitzt man es auf Kohle vor dem Lötrohr, so verbrennt es mit blauer Flamme und stösst einen weissen, die Kohle beschlagenden Rauch (?) aus. Entfernt man die Flamme und lässt den Rauch gerade aufsteigen, so umgibt sich das Metall mit glänzenden Krystallen (?). Der Beschlag aber verflüchtigt sich beim Daraufblasen mit dem Lötrohr, charakteristisch.

Antimon ist unlöslich in Salzsäure. Durch Salpetersäure wird es, je nach deren Concentration, leicht zu Antimonoxyd oder Antimonsäure oxydirt, ohne sich zu lösen (?). Lösungsmittel ist Königswasser (?). Verhalten gegen Schwefelsäure? Legirungen? = Letztbleiglanz Antimonbleiglanz 47 Blei, 1 Teil Sb.

Antimonoxyd ist eine sehr schwache Base und bildet zumeist nur basische Salze. Das Chlorid entsteht beim Auflösen des Oxydes in Salzsäure; zur Darstellung koche man gepulverten Spiessglanz (?) mit starker Salzsäure und filtrire vom Ungelösten ab. Mit dieser Lösung stelle man folgende Reaction an:

Beim Verdünnen mit viel Wasser tritt Zersetzung ein, indem sich ein Teil des Antimons als basisches Salz (?) abscheidet und ein anderer durch die freiwerdende (?) Säure als saures Salz in Lösung gehalten wird. Algarothpulver (?). Viel Salzsäure löst den Niederschlag wieder (?).

Alkalien, Ammoniak oder Alkalicarbonate fällen weisses Hydroxyd (?), welches sich im Ueberschuss von fixen Alkalien wieder auflöst (?). Antimonoxyd spielt demnach nicht nur die Rolle einer Base, sondern besitzt auch schwach sauren Charakter. Antimonige Säure, Antimonite (?).

Die in Antimonchlorürlösung durch Wasser und Alkalien hervorgerufenen Niederschläge lösen sich auf Zusatz von Weinsäure oder weinsauren Salzen wieder auf. Durch vor-

$2\,Pb + 3\,O = Pb_2O_3$

Pb_2O_3 kry stallisirt gewisch in trag ül. Oxydation alle durch in schwefelsäure Pb

$2\,Pb + 2\,HNO_3 = Pb_2O_3 + 2\,NO + H_2O$

$6\,Pb + 10\,HNO_3 + 3\,H_2O = \underbrace{6\,HPbO_3}_{\text{metableiensaures Salz}} + 10\,NO + 5\,H_2O$

$6\,Pb + 30\,HCl + 10\,HNO_3 = 6\,PbCl_5 + 10\,NO + 20\,H_2O$, $PbCl_3$ bildet sich

$2\,Pb + \underbrace{3\,H_2PO_4}_{\text{Phosphorsäure}} = Pb_2O_3 + 3\,PO_2 + 3\,H_2O$

$Pb_2O_3 + 6\,HCl = 2\,PbCl_3 + 3\,H_2O$

$Pb_2P_3 + 6\,HCl = 2\,PbCl_3 + 3\,H_2P$

$PbCl_3 + H_2O = PbOCl + 2\,HCl$ oder Oxyd

$4\,PbCl_3 + 5\,H_2O = \underbrace{Pb_2O_3 \cdot 2\,PbOCl}_{\text{Bleiglanzkupfer}} + 10\,HCl$

zu $PbCl_3$

$PbCl_3 + 3\,KOH = 3\,KCl + Pb(OH)_3$ oder $PbO(OH)$

$PbO(OH) + KOH = PbO(OK) + H_2O$

$PbO(OH) + CHOH \cdot CHOH \cdot COOK \cdot COOH = (CHOH)_2 \cdot \begin{matrix} COOK \\ COO(PbO) \end{matrix} + H_2O$

COOK
CHOH
CHOH
COO(PbO)

Formel Oktetten [illegible] der Luft zu [illegible] Formen zerfallend in H_2O lös. ein, [illegible] unbeständig [illegible]

Pb O Cl Na CO_2 O

Pb O Cl Na

Darstellung von Pb_2O_3

$2\,COOK + CHOH \cdot CHOH \cdot COOH + Pb_2O_3 = 2\,COOK + CHOH \cdot CHOH \cdot COO\,Pb + H_2O$

$PbCl_3 + 4KOH = PbO(OK) + 3KCl + 2H_2O$

$KPbO_2 + Ag_2O = KPbO_3 + 2Ag$

Pb=O O·Ag2

O Na

Pb_2O_5

H_3PbO_4 und $HPbO_3$

Orthoverbindung. Metaverbindung [illegible]

$6\,Pb + 10\,HNO_3 = 6\,HPbO_3 + 10\,NO + 2\,H_2O$

$HPbO_3 + KOH = KPbO_3 + H_2O$

$KPbO_3 + HCl = KCl + HPbO_3$

$HPbO_3 + 5\,HCl = PbCl_5 + 3\,H_2O$

$2\,PbCl_5 + 7\,H_2O = H_4Pb_2O_7 + 10\,HCl$

$2\,HPbO_3 + 4\,KOH = K_4Pb_2O_7 + 3\,H_2O$

herigen Zusatz von Weinsäure wird die Fällung von Antimonlösungen durch die angedeuteten Fällungsmittel verhindert (?). (Unterschied von Wismut.)

Brechweinstein, Zusammensetzung, Aussehen, Löslichkeit, Geschmack (?), Anwendung in der Medicin. Giftig. Die Tartrate des Antimons sind die einzigen Salze des Antimonoxydes, welche nicht durch Wasser zersetzt werden.

Die in den basischen Salzen des Antimonoxydes enthaltene Gruppe SbO, welche darin gewissermassen die Rolle eines einwertigen Radicales (?) spielt, wird als „Antimonyl" bezeichnet (?).

Versetzt man die Lösung eines Antimonoxydsalzes mit Natronlauge, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst hat (?) und gibt dann ammoniakalische Silberlösung zu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber, während das Antimonit zu Antimonat oxydirt wird (?). Unterschied von Antimonsäure!

Antimonsäure. Das Antimonpentoxyd (?), Antimonsäureanhydrid, bildet zwei verschiedene Hydrate, Säuren; analoge Zusammensetzung und Benennung (?).

In einem Tiegel oder Schälchen übergiesse man etwas Antimonmetall mit viel starker Salpetersäure, erhitze, bis das Metall vollständig zu Pulver zerfallen ist, und dampfe zur Trockne ein. Der Rückstand ist Metaantimonsäure $HSbO_3$ (?), unlöslich in Wasser und Salpetersäure; es geht beim Erhitzen auf 400—500° in gelbes Sb_2O_4 über.

Etwas Metaantimonsäure, wie sie durch Oxydation von Antimon mit Salpetersäure erhalten worden ist, werde mit Kalilauge digerirt; die entstehende Lösung enthält metaantimonsaures Kalium, bei vorsichtigem Zusatz von Salzsäure fällt Metaantimonsäure wieder aus.

Eine Probe Metaantimonsäure werde in concentrirter Salzsäure gelöst; die Lösung enthält Antimonpentachlorid (?). Wird dieselbe mit viel Wasser versetzt, so fällt Pyroantimonsäure aus, die sich in Salzsäure wieder auflöst (?).

Wenn Metaantimonsäure im Silbertiegel über kleiner Flamme mit einem grossen Ueberschuss von Aetzkali und etwas Wasser geschmolzen wird, so entsteht das normale Kaliumsalz der Pyroantimonsäure. Dieses Salz wird durch

Wasser zerlegt in Kaliumhydroxyd und saures Pyroantimonat (?), welches bei 40—50° sich in Wasser löst und als Reagens auf Natriumsalze Verwendung findet (?). Man bringe die filtrirte Lösung desselben mit einer nicht zu verdünnten Lösung eines Natriumsalzes, welche neutral oder schwach alkalisch reagirt, zusammen. Es bildet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag $Sb_2O_7Na_2H_2 + 6H_2O$, der in Wasser schwer, in Alkohol noch schwieriger löslich ist. Reaction auf Natrium! Auch angewendet behufs quantitativer Trennung von Antimon und Zinn.

Alle Säuren des Antimons lösen sich in Weinsäure.

Erwärmt man die salzsaure Lösung von Antimonsäure mit Jodkalium, so färbt sich die Flüssigkeit braun von ausgeschiedenem Jod, beim Kochen entweichen violette Dämpfe (?). Die Lösung enthält Antimontrichlorid (?). Unterschied von diesem!

Sulfide. Die Sulfide des Antimons entsprechen den Oxyden 1. nach ihrer Entstehung, 2. nach ihrer Zusammensetzung, 3. nach ihrer Fähigkeit, als Säureanhydride zu fungiren. Wie die Oxyde sich mit Alkalihydroxyden zu Antimoniten und Antimonaten vereinigen, so verbinden sich die Sulfide mit Alkalisulfiden zu Sulfantimoniten und Sulfantimonaten, welche sich von ersteren dadurch unterscheiden, dass sie Schwefel an Stelle von Sauerstoff enthalten. Strukturformeln?

Schwefelwasserstoff erzeugt in einer Lösung von Antimonchlorür oder einer schwach sauren Brechweinsteinlösung einen orangeroten Niederschlag von Antimontrisulfid (?), in verdünnten Säuren, Ammoniak oder Ammoniumcarbonat unlöslich, in concentrirter warmer Salzsäure (?) oder in Königswasser (?) löslich. Das Antimonsulfid löst sich in Einfachschwefelalkalien zu Sulfantimonit (?), woraus verdünnte Säuren[1]) wieder Trisulfid fällen (?). Antimontrisulfid löst sich auch in Alkalihydroxyden, wobei aus Mangel an Schwefel natürlich nur ein Teil (?) als Sulfantimonit in Lösung gehen kann, während der Rest (?) als Antimonit gelöst wird (?). Es entsteht so-

[1]) Beim Fällen von Schwefelammoniumlösungen durch Säuren sind letztere nicht aus der Flasche, sondern aus einem Reagensrohr zuzugeben, um eine Verunreinigung der Säure durch Schwefelwasserstoffgas zu verhüten.

$K_4 Pb_2 O_7 + 2 H_2 O = K_2 H_2 Pb_2 O_7 + 2 KOH$

$K_2 H_2 Pb_2 O_7 + 2 NaCl = \underline{Na_2 H_2 Pb_2 O_7}_{\text{in Lösung}} + 2 KCl$

$PbCl_5 + 2 KJ = PbCl_3 + 2 KCl + 2 J$

$Pb_2 S_3$ in $Pb_2 S_5$

$Pb_2 S_3 + K_2 S = 2 K Pb S_2$

$Pb_2 S_5 + K_2 S = 2 K Pb S_3$

$Pb \equiv \begin{matrix} S \\ S \\ S \end{matrix} K \qquad Pb \equiv \begin{matrix} S \\ S \\ S \end{matrix} K$

$2 PbCl_3 + 3 H_2 S = Pb_2 S_3 + 6 HCl$

$(CHOH)_2 \begin{matrix} COOK \\ COO(PbO) \end{matrix} + 3 H_2 S = Pb_2 O_3 + 2 (CHOH)_2 \begin{matrix} COOK \\ COOH \end{matrix} + 2 H_2 O$

$Pb_2 S_3 + 6 HCl = 2 PbCl_3 + 3 H_2 S$; Dampf in Flüssigkeit

$Pb_2 S_3 + K_2 S = 2 K Pb S_2$

$2 K Pb S_2 + 2 HCl = 2 KCl + H_2 S + Pb_2 S_3$

$2 Pb_2 S_3 + 4 KOH = 3 K Pb S_2 + K PbO_2 + 2 H_2 O$

$2 Pb_2S_3 + 4KCl + 2H_2O$

$3KSbS_2 + KPbO_2 + 4HCl = 3KPbS_2 + KCl + SbCl_3 + 2H_2O$

$2KSbS_2 + 2HCl = 2KCl + H_2S + Pb_2S_3$

$2KPbS_2 + 2KPbO_2 + 4HCl + 2H_2S = 2Pb_2S_3 + 4KCl + 4H_2O$

$Pb_2S_3 + K_2S_3 = 2KPbS_3$

$Pb_2S_3 + 3K_2S_2 = 2K_3PbS_4 + S$

$HPbO_3 + 5HCl = PbCl_5 + 3H_2O$

$2PbCl_5 + 5H_2S = Pb_2S_5 + 10HCl$

$Pb_2S_5 + 6HCl = 2PbCl_3 + 3H_2S + 2S$

Königswasser = $PbCl_5$ und HNO_3 = Pb_2O_5

$2Pb_2S_5 + 3K_2S = 2K_3PbS_4$

$4Pb_2S_5 + 24KOH = 5K_3PbS_4 + 3K_3PbO_4 + 12H_2O$

$4Pb_2S_5 + 24NH_3 + 12H_2O = 5(NH_4)_3PbS_4 + 3(NH_4)_3PbO_4$

Schlippe'sches Salz = $Na_3PbS_4 + 9H_2O$ herzustellen durch Schmelzen von Pb_2S_3 mit S, Na_2CO_3 = CaO

$Pb_2S_3 + 2S + 3Na_2CO_3 = 2Na_3PbS_4 + 3CO_2 + 3O$

$Na_3PbS_4 + 6HCl = Pb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S$

$2PbCl_3 + 3Zn + 6HCl = 2Pb + 3ZnCl_2 + 6HCl$ aber

$Na_2PbO_2 + 2Zn + 5HCl = Pb + NaCl + 2ZnCl_2 + 2H_2O + H$

$2Pb + 24HNO_3 = Pb_2O_3 + 24O + 12H_2O$

$PbOK\boxed{O_2}$ Ag_2

eine Lösung von Natriumnitrat bis auf Zusatz der nicht Ölsäure zu Ag

" " " $PbCl_5$ macht aus KJ Jod frei

Alle mit Pb oder alle Pb_2O_4 alle Pb_2S_5

in die V gruppe

Pb_2S_3 unlöslich in NH_3, Pb_2S_5 dagegen löslich

viel Sulfosalz als der Menge des vorhandenen Schwefels entspricht. Verhalten dieser Lösung gegen verdünnte Säuren? Die Fällung ist nur auf Zusatz von Schwefelwasserstoff vollständig (?). — Lässt man Mehrfachschwefelalkalien auf Antimontrisulfid einwirken, so geht letzteres unter Aufnahme von Schwefel als Sulfantimonat in Lösung (?).

Aus einer kalten, nicht zu sauren Lösung von Metaantimonsäure in Salzsäure fällt Schwefelwasserstoff einen orangeroten Niederschlag von Pentasulfid (?), Goldschwefel. Derselbe ist unlöslich in verdünnten Säuren und Ammoniumcarbonat, löslich in concentrirter Salzsäure zu Trichlorid (?); Königswasser (?), Salpetersäure (?); ferner löslich in Alkalisulfiden (?) und -hydroxyden (?), sowie in Ammoniak (?). Entstehung und Zusammensetzung des Schlippe'schen Salzes (?); Verhalten einer Lösung desselben gegen verdünnte Säuren (?). Formeln!

Eine antimonhaltige Lösung, welche oxydirende Säuren (Salpetersäure) nicht enthalten soll, bringe man auf ein Platinblech, einen Platindeckel oder ein Platinschälchen, sorge für die Anwesenheit von Salzsäure und führe ein Stückchen metallisches Zink ein. Unter gleichzeitiger geringer Entwicklung von Antimonwasserstoffgas scheidet sich metallisches Antimon als braun bis schwarzer, am Platin festhaftender Ueberzug ab (?). Nach dem Abspritzen mit Wasser wird er durch Betupfen mit Salpetersäure zu weissem Oxyd oxydirt. — Man erzeuge nach Bunsen mit einer Spur einer Antimonverbindung auf einer Porzellanschale Reductionsbeschlag und Oxydationsbeschlag; letzterer wird nach dem Betupfen mit Silbernitrat durch Beblasen mit Ammoniak schwarz. Empfindliche Reactionen.

Wie erkennt man Verbindungen des Antimonoxyds neben solchen der Antimonsäure? Vorkommen des Antimons in der Natur?

Quantitative Bestimmung?

In welche Gruppe des periodischen Systems gehört Antimon?

Eine weitere sehr wichtige Verbindung des Antimons, den Antimonwasserstoff und dessen Reactionen, siehe bei Arsen, S. 114.

34. Arsen.

Amorphes und krystallisirtes Arsen. Beim Erhitzen leicht flüchtig, sublimirt ohne vorher zu schmelzen. Ein Splitter verbrennt an der Luft mit bläulicher Flamme, knoblauchartigem Geruch (charakteristisch) und weissem Rauch (?).

Unlöslich in Salzsäure. Von Salpetersäure zu arseniger Säure und Arsensäure oxydirt (?), Königswasser oder Salzsäure mit Kaliumchlorat verwandeln es in Arsensäure (?). Verhalten gegen Schwefelsäure? — Alle Arsenverbindungen sind giftig.

Arsentrioxyd, weisser Arsenik (?). Aussehen, amorph und krystallinisch. Beim Erhitzen im Röhrchen sublimirt er leicht, ohne vorher zu schmelzen. Löslichkeit in Wasser, Reaction der Lösung (?). Die Lösung in Salzsäure (?) enthält Arsentrichlorid, welches sich beim Kochen der Lösung mit den Wasserdämpfen verflüchtigt; Anwendung in der Analyse (?). Lösung in ätzenden und kohlensauren Alkalien (?), Fowler'sche Lösung (?).

Das Arsentrioxyd verbindet sich kaum mit Säuren, weil es fast keine basischen Eigenschaften besitzt. Dagegen treibt es Kohlensäure aus ihren Salzen und vereinigt sich mit Basen zu Salzen, Arseniten; es besitzt daher den Charakter eines Säureanhydrides, Arsenigsäureanhydrid. Seine hypothetischen Hydrate $As(OH)_3$ $As_2O(OH)_4$ und $AsO \cdot OH$ sind Säuren (?). Die Alkalisalze stammen meist von der Metasäure und sind wasserlöslich, die Salze der übrigen Metalle leiten sich von der Orthosäure ab und sind wasserunlöslich, aber löslich in Säuren.

Darauf beruhen die folgenden Fällungsreactionen, zu denen man eine wässerige Lösung von arseniger Säure anwende.

Kalkwasser gibt einen weissen Niederschlag (?).

Eisenchlorid gibt keine Fällung (?), wohl aber auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak; denn Eisenhydroxyd fällt alles Arsen (?). Antidotum arsenici (?).

Silbernitrat und etwas Ammoniak erzeugen einen gelben Niederschlag (?), löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Die ammoniakalische Lösung schwärzt sich — besonders auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge — beim Kochen (?).

Kupfervitriollösung ruft keinen Niederschlag hervor, auf vorsichtigen Zusatz von Natronlauge entsteht eine grüne

Arsenikfreies As nur schwer zu oxydieren, metallisch
beständig. As ein stärkerer wie starke zu oxydierend. Metall
als beständig in heißem Ozon bestehen

Bei 360° geht das amorphe unter Wärmeentwicklung in beständiges über

$2As + 3O = As_2O_3$

$2As + 2HNO_3 = As_2O_3 + 2NO + H_2O$

$6As + 10HNO_3 = 3As_2O_3 + 10NO + 5H_2O$

$6As + 30HCl + 10HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 30HCl + 10NO$

entsteht zuerst nach $AsCl_3$, das in Gegenwart mit H_2O sofort gespalten

$AsCl_3 + 4H_2O = H_3AsO_4 + 5HCl$

$2As + 3H_2SO_4 = As_2O_3 + 3SO_2 + 3H_2O$

Darstellung:
durch Sublimation gewonnen, labortechnisch
Wolfen oder durch Fällung gewonnen, beständiges Produkt
Ferner in H_2O löslich, die Lösung reagiert schwach sauer

$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$

zur quantitativen Bestimmung des As nach Pfeifer

$As_2O_3 + 2KOH = 2KAsO_2 + H_2O$

Es löst sich ebenfalls in Natronlauge und Ammoniak mit Metalle verbindungen

$As_2O_3 + K_2CO_3 = 2KAsO_2 + CO_2$

$2As_2As_2O_3 + 3Ca(OH)_2 = 3Ca_3(AsO_3)_2 + 6H_2O$

$-O-Fe-OH$
$-O-Fe-OH$
$-O-Fe-OH$

$As-O-Fe=O-Fe-OH$

von Bey. Eisenoxyd $Fe_4(OH)_5O_5AsO_3$

$3AgNO_3 + H_3AsO_3 = Ag_3AsO_3 + 3HNO_3$

$2Ag_3AsO_3 + 6NH_3 + 3H_2O = 2(NH_4)_3AsO_4 + Ag_2O + 4Ag$

$2CuSO_4 + 2H_3AsO_3 + NaOH = NaHSO_4 + CuHAsO_3 + H_2O$

Scheele's grün

$$CuHAsO_3 + NaOH = CuNaAsO_3 + H_2O$$

$$CuHAsO_3 \cdot Cu(CH_3COO)_2$$

$$H_3AsO_3 + 2J + 2NaHCO_3 = H_3AsO_4 + 2NaJ + 2CO_2 + H_2O$$

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 9H_2O = 6H_3AsO_4 + 4NO + 2H_2O$$

$$MgPO_4 + 3NH_3 + NH_4Cl + H_3AsO_4 = Mg(NH_4)AsO_4 + 2NH_4PO_4 + NH_4Cl$$

$$3AgNO_3 + H_3AsO_4 = Ag_3AsO_4 + 3HNO_3$$

siehe bei Natriumgehalt

Fällung (?), Scheele's Grün. In viel Nalronlauge löst sich dieselbe mit blauer Farbe auf (?); aus dieser Lösung scheidet sich beim Erwärmen rotes Cuprooxyd ab (?). Man führe die Reaction auch mit Ammoniak statt mit Natronlauge aus (?). Unterschied von Arsensäure (?). Schweinfurter Grün (?).

Löst man etwas Arsenik unter gelindem Erwärmen in primärem Natriumcarbonat und lässt zu dieser Lösung nach dem Erkalten vorsichtig eine Auflösung von Jod in Jodkalium tropfen, so tritt Entfärbung ein (?). Unterschied von Arsensäure (?). Anwendung dieser Reaction in der Massanalyse. Die beiden letzten Reactionen beruhen auf der Neigung der arsenigen Säure, in Arsensäure überzugehen.

Arsensäure. Arsenik mit concentrirter Salpetersäure übergossen und etwas erwärmt (unter dem Abzuge) löst sich unter Entwicklung eines braunroten Gases (?) allmälig auf. Leitet man das Gas in Wasser, so löst es sich unter Erwärmung; bald entwickelt sich aus dieser Lösung ein anderes Gas (?); was enthält die Lösung zuletzt? Verjagt man durch Erhitzen im Schälchen die Salpetersäure und nimmt mit Wasser auf, so enthält man eine Lösung von Arsensäure AsO_4H_3. Die Arsenate der Alkalien sind in Wasser löslich, unlöslich die der übrigen Metalle. Arsensäure gibt daher folgende Reactionen:

Magnesiumsulfat erzeugt nach Zusatz von Ammoniak und Salmiak einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammoniummagnesium (?), sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ammoniak. Unterschied von arseniger Säure.

Silbernitrat verursacht eine rotbraune Fällung, welche sich auf Zusatz von wenig Ammoniak vermehrt; löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Ammoniummolybdat und soviel Salpetersäure, dass die zuerst entstehende weisse Fällung sich wieder löst, rufen — nur wenig Arsensäure! — beim Erwärmen allmälig die Bildung eines gelben Niederschlages von arsenmolybdänsaurem Ammonium $(NH_4)_3AsO_4 + 12MO_3$ hervor, löslich in Ammoniak und daraus durch Salpetersäure wieder fällbar.

Die Arsensäure erinnert in ihrer Zusammensetzung, wie in diesen Reactionen an die Phosphorsäure (?). Der Molybdat-

niederschlag bildet sich bei Phosphorsäure viel schneller als bei Arsensäure.

Erwärmt man eine salzsaure Lösung von Arsensäure mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung, so wird Jod frei gemacht und die Flüssigkeit färbt sich braun (?). Unterschied von arseniger Säure. — Arsensäure wird durch Reductionsmittel in arsenige Säure verwandelt, z. B. durch Jodwasserstoff, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Eisenchlorür (?). Stärker reducirend wirkt Zinnchlorür: Versetzt man etwas Arsensäure oder auch arsenige Säure mit Zinnchlorür und dem 2—3fachen Volumen concentrirter Salzsäure, so bräunt oder schwärzt sich die Flüssigkeit in Folge von Ausscheidung metallischen Arsens (Bettendorf) (?). Rohe Salzsäure (?).

Sulfide. Dem Arsentrioxyd und Arsenpentoxyd entsprechen Trisulfid und Pentasulfid (?), der arsenigen die sulfarsenige Säure (?), der Arsensäure die Sulfarsensäure (?). Analogie dieser Schwefelverbindungen des Arsens einerseits mit seinen Sauerstoffverbindungen, anderseits mit den Sulfiden des Antimons (?).

Behandelt man eine wässerige Lösung von Arsenik mit Schwefelwasserstoff, so wird sie gelb gefärbt, ohne dass eine Fällung stattfindet (?). Aus salzsaurer Lösung dagegen fällt Schwefelwasserstoff schon in der Kälte sofort alles Arsen als citronengelbes Trisulfid (?). Unlöslich in concentrirter Salzsäure (Unterschied von Antimon und Zinn). Löslich in Salpetersäure (?), Königswasser (?). Ferner löslich in Einfachschwefelalkalien (?); was fällt Salzsäure aus dieser Lösung? Löslich in Ammoniumcarbonat (?) (Unterschied von Zinn und Antimon), Ammoniak und fixen Alkalien (?); Säuren fällen aus diesen Lösungen alles Arsen nur unter Mitwirkung von Schwefelwasserstoff (?). Löslich in Mehrfachschwefelalkalien (?).

Leitet man in eine schwach salzsaure, nahezu zum Sieden erhitzte Lösung von Arsensäure Schwefelwasserstoff, so wird alles Arsen langsam als gelbes Arsenpentasulfid (?) abgeschieden. Lässt man dagegen den Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so findet zunächst Abscheidung von Schwefel statt und erst wenn alle Arsensäure zu arseniger Säure reducirt ist (?), wird bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff Arsentrisulfid gefällt. Rascher wird die Fällung herbeigeführt, wenn man die Arsensäure durch Erwärmen mit

$As_2Cl_3 + 2KJ = As_2Cl_3 + 2KCl + 2J$

$H_3AsO_4 + 2HJ = H_3AsO_3 + H_2O + J$

$H_3AsO_4 + 2FeCl_2 + 2HCl = H_3AsO_3 + 2FeCl_3 + H_2O$

$2H_3AsO_4 + 5SnCl_2 + 10HCl = 2As + 5SnCl_4 + 8H_2O$

$As_2S_3 \rightleftharpoons As_2S_5$

H_3AsS_3
H_3AsS_4

$2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$

$As_2S_3 + xK_2S = 2KAsS_2$

~~rauher~~ As_2S_3

$As_2S_3 + 6NH_3 + 3H_2O = (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3$ oder Oxysulf.

$As_2S_3 + 4NH_3 + 2H_2O = (NH_4)_3AsS_3 + NH_4AsO_2$

$2As_2S_3 + 4KOH = 3K_2AsS_2 + KAsO_2 + 2H_2O$

~~$2H_3AsS_3 + 4KAsO_2 + 4HCl = 3KCl + KAsCl_3 + As_2S_3 + 3H_2S + 4H_2O$~~

$2KAsS_2 + 2KAsO_2 + 4HCl + 2H_2S = 2As_2S_3 + 4KCl + 4H_2O$ frisch dargestellt

$As_2S_3 + K_2S_3 = 2KAsS_3 + 2K_2S = 2K_3AsS_4$

$2H_3AsO_4 + 5H_2S = As_2S_5 + 8H_2O$

$H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + H_2O + S$

$2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$

$$As_2S_5 + 3K_2S = 2K_3AsS_4$$

$$4As_2S_5 + 24NH_3 + 12H_2O = 5(NH_4)_3AsS_4 + 3(NH_4)_3AsO_4$$

$$4As_2S_5 + 12(NH_4)_2CO_3 = 5(NH_4)_3AsS_4 + 3(NH_4)_3AsO_4 + 12CO_2$$

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$$

$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 2AsH_3 + 3H_2O + 6ZnCl_2$$

schwefliger Säure reducirt und nach dem Wegkochen der überschüssigen schwefligen Säure Schwefelwasserstoff einleitet.

Verhalten von Arsenpentasulfid gegen die bei Arsentrisulfid angeführten Reagentien (?). Formeln!

Arsenhaltigen Substanzen wird durch Erwärmen mit Schwefelalkalien (K_2S-Lösung) alles Arsen entzogen (?). Anwendung bei Prüfung von Arsen.

Wird eine Arsenverbindung mit Soda auf Kohle in der inneren Lötrohrflamme erhitzt, so tritt ein Geruch nach Knoblauch auf.

Bringt man in die Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens eine Spur Arsenik, darüber einen frisch geglühten Kohlensplitter und erhitzt so in der Flamme, dass die Dämpfe der arsenigen Säure über die glühende Kohle streichen müssen, so scheidet sich oberhalb der Kohle ein Arsenspiegel ab. Erhitzt man Schwefelarsen mit gepulvertem, trockenem Cyankalium und wasserfreier Soda im Röhrchen, so entsteht ebenfalls ein Arsenspiegel (?). (Nachweis!)

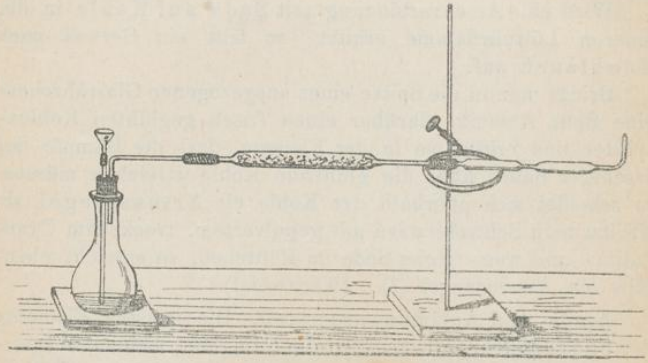
Arsen- und Antimonwasserstoff. Die meisten Elemente der Stickstoffgruppe (?) besitzen die Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu flüchtigen Verbindungen (?) zu vereinigen. Behandelt man Arsenverbindungen mit Zink und Salz- oder Schwefelsäure, so entsteht Arsenwasserstoff (?), aus welchem sich sehr leicht metallisches Arsen abscheiden lässt. Diese Reactionen können mit den geringsten Spuren von Arsen ausgeführt werden und dienen daher als höchst empfindliches Erkennungsmittel für dieses Metall (Marsh). Antimon verhält sich wie Arsen. Weil das Verfahren ferner eine bequeme und sichere Unterscheidung von Arsen und Antimon gestattet, sollen die analogen Operationen mit beiden Metallen im Zusammenhange ausgeführt werden.

Man bediene sich des Apparates Fig. 5 und operire unter dem Abzuge.

Ein Kölbchen von ca. 150—200 ccm Inhalt wird mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen; die eine Oeffnung nimmt eine Trichterröhre, welche beinahe bis auf den Boden des Kölbchens reicht, die andere ein rechtwinklig gebogenes Rohr auf, welches man so in den Stopfen steckt, dass es eben aus der Oeffnung unten hervorragt. Das knie-

förmig gebogene Rohr verbindet man mit einem mit Chlorcalcium (?) gefüllten Rohr und dieses wiederum mit einer längeren etwa 7 mm weiten Röhre aus schwer schmelzbarem Glas, welche 2—3 mal verjüngt sein kann und am Ende zu einer engeren Oeffnung ausgezogen und rechtwinklig aufwärts gebogen ist.

Fig. 5.



Wenn das Kölbchen mit einigen Stückchen reinsten Zinks versehen und der Apparat luftdicht zusammengestellt ist, giesst man durch das Trichterrohr reinste verdünnte Schwefel- oder Salzsäure und 2—3 Tropfen Platinchloridlösung ein. Da das entweichende Wasserstoffgas später entzündet werden soll, so muss zur Verhütung von Explosionen (?) vorher alle Luft aus dem Apparat verdrängt werden. Zur Sicherheit fange man nach einigen Minuten das austretende Gas in einem Reagensrohr auf, indem man dasselbe über das aufwärts gebogene Ausströmungsrohr stülpt. Dann werde das Rohr langsam in die Höhe gehoben, mit dem Daumen verschlossen und, stets mit der Mündung nach unten (?), zur Entzündung des Inhalts einer Flamme genähert. Brennt das Gas ruhig ab, nachdem es sich unter schwacher Verpuffung entzündet hat, so ist der Apparat luftfrei; schlägt aber die Flamme mit pfeifendem Geräusch sofort auf den Boden des Rohres, so enthält die Probe noch Luft. Hat man sich endlich überzeugt, dass der Apparat luftfrei ist,

As_2O_3

$As_2O_3 + 6H = 2As + 3H_2O$

$AsH_3 = As + 3H$

$2As + 3NaOCl = As_2O_3 + 3NaCl$

$2As + 2HNO_3 = As_2O_3 + 2NO + H_2O$

$As_2O_3 + 6AgNO_3 + 6NH_3 + 3H_2O = 2Ag_3AsO_3 + 6NH_4NO_3$

$Sb_2O_3 + 4AgNO_3 + 4NH_3 + 2H_2O = Sb_2O_5 + 4NH_4NO_3 + 4Ag$

$4As + 3H_2S = As_2S_3 + 2AsH_3$ ~~abwesende~~ Sb.

$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$

so entzünde man das Gas und giesse einige Tropfen einer Lösung von arseniger Säure durch das Trichterrohr in das Kölbchen. Nach kurzer Zeit nimmt die farblose Wasserstoffflamme eine bläuliche Färbung an und verbreitet einen weissen Rauch (?). Erforderlich für das Gelingen ist die Abwesenheit oxydirender Substanzen, wie Salpetersäure, Chlor u. dgl. (?). Zeitweise ist es erforderlich, etwas Säure nachzugiessen.

Hält man in die Flamme ein Porzellanschälchen (mit seiner inneren Fläche), so entstehen Arsenflecken, metallglänzend und schwarzbraun. Man erzeuge in 2 Porzellanschälchen solche Flecken und stelle dieselben vorläufig bei Seite.

Hierauf erhitze man mit einer Bunsen'schen Flamme die schwer schmelzbare Röhre an der an der Ausströmungsöffnung gelegenen Seite (eventuell eben vor einer verjüngten Stelle). Die Färbung der Arsenwasserstoffflamme verschwindet (?) und im Rohr entsteht ein glänzender Arsenspiegel, der sich durch gelindes Erwärmen leicht von der Stelle treiben lässt. — Nun unterbreche man den Versuch, indem man das Kölbchen mit Wasser anfüllt, reinige das Kölbchen und wiederhole denselben Versuch, unter Benutzung der mit dem Arsenspiegel versehenen Röhre, mit einigen Tropfen einer Antimonchlorürlösung. Man stelle Antimonflecken, welche glanzlos und schwarz sind, und einen Antimonspiegel, der sehr schwer flüchtig ist, her.

Die Arsenflecken verschwinden beim Betupfen mit alkalischem Natriumhypochlorit sofort (?), die Antimonflecken bleiben.

Werden die Arsenflecken mit verdünnter Salpetersäure betupft, so verschwinden sie (?); betupft man hierauf mit Silbernitrat und Ammoniak, so entsteht ein gelber Fleck (?). Die Antimonflecken werden dagegen mit Salpetersäure weiss (?) und beim Betupfen mit Silberlösung und Ammoniak schwarz (?).

Leitet man durch das die Spiegel enthaltende Rohr unter vorsichtigem Erwärmen von aussen nach innen trocknen Schwefelwasserstoff, so bilden sich leichtflüchtiges, gelbes Arsentrisulfid und rotes bis schwarzes Antimontrisulfid. Bei darauffolgendem Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas verschwindet das Schwefelantimon (?), während Schwefelarsen bleibt.

Arsenwasserstoff scheidet aus concentrirter Silbernitratlösung (1 : 1) eine gelbe Verbindung $AsAg_3$, $3\,AgNO_3$ ab, welche durch Wasser, unter Zersetzung und Ausscheidung von metallischem Silber (?), schwarz wird, die Lösung enthält dann arsenige Säure (?). Antimonwasserstoff fällt aus verdünnter Silberlösung schwarzes Antimonsilber $SbAg_3$ (?). — In ein Reagensrohr bringe man eine Spur Arsenik, reine, verdünnte Schwefelsäure und ein Körnchen reines Zink, schiebe in das obere Ende des Rohres einen Pfropfen Watte und bedecke die Oeffnung mit einem Stück Fliesspapier, auf dessen Mitte vorher ein Tropfen einer aus gleichen Teilen Silbernitrat und Wasser bereiteten Lösung gebracht worden ist. Das Papier färbt sich zunächst auf der untern, dann auf der obern Seite citronengelb. Allmälig bildet sich an der Peripherie des Flecks ein braunschwarzer Rand, welcher allmälig nach der Mitte wächst, bis der ganze Fleck schwarz geworden ist, während dies auf der untern Seite des Papiers schon weit früher stattgefunden hat (?). Wird der Fleck, solange er noch gelb ist, mit Wasser benetzt, so wird er sofort auf seiner ganzen Oberfläche schwarz (?). Diese Reaction eignet sich zum Nachweis sehr geringer Mengen Arsen. Man prüfe hienach rohe Salzsäure auf Arsen; hiebei ist die Watte mit Bleilösung zu benetzen (?). Auf die Reinheit (?) der Reagentien ist natürlich besonders zu achten.

Wie erkennt man arsenige und Arsensäure nebeneinander? Quantitative Bestimmung?

In welche Gruppe des periodischen Systems gehört Arsen? Vorkommen in der Natur (?).

35. Zinn.

Silberweiss, dehnbar. Zinngeschrei. Luftbeständig auch bei Gegenwart von Wasser. Schmilzt bei 230° und oxydirt sich bei höherer Temperatur (?). Legirungen? Verunreinigungen des käuflichen Metalles?

Zinnchlorür. Man übergiesse in einem Kölbchen einige Gramm granulirtes Zinn mit reiner concentrirter Salzsäure, erwärme gelinde (unter dem Abzuge), bis das Metall grösstenteils gelöst ist, und koche die überschüssige Salzsäure teilweise weg (?). „Zinnsalz“ (?).

$Sb_2H_3 + 6AgNO_3 = Sb_2Ag_3 \cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3$

$2[Sb_2Ag_3 \cdot 3AgNO_3] + 3H_2O = Sb_2O_3 + 6HNO_3 + 12Ag$

$PbSb_2H_3 + 3AgNO_3 = PbAg_3 + 3HNO_3$

im H_2P = Pb f gewinnt

$\bar{\underline{v}}$ Gruppe

$Sn + 2O = SnO_2$

Schwefelsäure Zinn u. Blei bringen Zinn und die Leitermetallen Zinn u. Antimon Arsen u. S

$Sn + 2HCl = SnCl_2 + 2H$

$SnCl_2 + xH_2O$

$Sn\,Cl_2 + H_2O = Sn\,OH\,Cl + HCl$

$2\,Sn\,Cl_2 + 4KOH = 2\,H_2\,Sn\,O_2 = H_2\,Sn_2\,O_3 + H_2O$

$H_2\,Sn_2\,O_3 + 2\,KOH = K_2\,Sn_2\,O_3 + 2H_2O$

$H_2\,Sn_2\,O_3 + 2KOH = K_2\,Sn\,O_3 + 2H_2O + Sn$

$Sn\,Cl_2 + 2\,Fe\,Cl_3 = Sn\,Cl_4 + 2\,Fe\,Cl_2$

$2\,K_3\,Fe(Cn)_6 + 3\,Fe\,Cl_2 = Fe_3(Fe(Cn)_6)_2$

$Sn\,Cl_2 + 2\,Hg\,Cl_2 = Sn\,Cl_4 + 2\,Hg\,Cl$ und weiter Hg

$3\,Sn\,Cl_2 + H_2O + O = Sn\,Cl_4 + 2\,Sn(OH)Cl$

$3\,Sn\,Cl_2 + 6\,HCl + KClO_3 = 3\,Sn\,Cl_4 + KCl + 3\,H_2O$

$Sn\,O\,Na$ Stannit $Sn\,O\,Na$ Stannat

$Sn\,O\,Na$ $Sn\,O\,Na$

$Sn\,Cl_4$ ist flüchtig wird an der Luft fest

$Sn\,Cl_4 + 4KOH = H_2\,Sn\,O_3 + 4KCl + H_2O$

$H_2\,Sn\,O_3 + 4HCl = Sn\,Cl_4 + 3\,H_2O$

$H_2\,Sn\,O_3 + 2KOH = K_2\,Sn\,O_3 + 2H_2O$

Präparirsalz $= Na_2\,Sn\,O_3$, Stink[illegible] $= Sn\,Cl_4\,2NH_4Cl$

verwendet der Calicodruckerei oder $(NH_4)_2\,Sn\,Cl_6$

$Sn\,Cl_4 + 4\,Na_2\,PO_4 + 4\,H_2O = 4\,NaCl + H_2\,Sn\,O_3 + 2H_2\,PO_4 + 4\,Na\,H\,PO_4$

$H_2\,Sn\,O_3 = Sn\,O_2 + H_2O$

$Sn\,O_2 + 2KOH = K_2\,Sn\,O_3 + H_2O$

$3\,Sn + 12\,HCl + 4\,HNO_3 = 3\,Sn\,Cl_4 + 4\,NO + 8\,H_2O$

$Sn + 2\,H_2\,PO_4 = Sn\,PO_4 + PO_2 + 2\,H_2O$

$4\,Sn + 10\,HNO_3 = 4\,Sn(NO_3)_2 + NH_4\,NO_3 + 3\,H_2O$

Die mit Wasser verdünnte Lösung, welche bei Abwesenheit überschüssiger Säure sich mit sehr viel Wasser unter Abscheidung basischen Salzes (?) trübt, gibt folgende Reactionen:

Alkalien, Ammoniak und Alkalicarbonate erzeugen einen weissen Niederschlag von Stannohydroxyd (?), löslich in einem Ueberschuss von fixem Alkali (?). Die Lösung enthält Stannit (?).

Zinnchlorür scheidet aus einer Mischung von Eisenchlorid- und Ferricyankaliumlösung einen blauen Niederschlag ab (?); aus Quecksilberchloridlösung Quecksilberchlorür oder Quecksilber (?). Stannosalzlösungen, sowohl saure (vgl. S. 73) als alkalische (vgl. S. 102) wirken als starke Reductionsmittel; sie oxydiren sich auch schon beim Aufbewahren durch den Zutritt der Luft (?).

Einige Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung werden im Becherglas mit Salzsäure angesäuert und unter Zusatz von festem Kaliumchlorat so lange erwärmt, bis die Lösung einen Stich ins Gelbe bekommt (?) und eine Probe mit Sublimatlösung keine Abscheidung (?) mehr gibt. Zuletzt wird alles überschüssige Chlor weggekocht. Was enthält die Lösung?

Eine Lösung von **Zinnchlorid** gibt folgende Reactionen:

Alkalien verursachen eine weisse Fällung von Stannihydroxyd, Zinnsäure (?), in Säuren wieder zu Stannisalz (?), in fixen Alkalien zu Stannat, zinnsaurem Salz (?) löslich. Pinksalz (?) Präparirsalz (?).

Glaubersalzlösung verhält sich gegen Zinnchloridlösung wie ein schwaches Alkali, indem sie ebenfalls Zinnsäure daraus abscheidet (?). Unterschied von Zinnchlorür.

Beim Glühen verliert die Zinnsäure Wasser und geht in weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelbbraun werdendes Zinnoxyd (Zinnsäureanhydrid) über (?). Nach starkem Glühen wird dasselbe von keinem Lösungsmittel mehr aufgenommen. Mit Aetznatron und wenig Wasser im Silbertiegel über einem 1—2 cm hohen Bunsen'schen Flämmchen geschmolzen entsteht wasserlösliches Stannat.

Zinn wird nicht nur von Salzsäure, sondern auch von Königswasser (?), concentrirter Schwefelsäure gelöst. Wichtig ist das Verhalten gegen Salpetersäure. Sehr verdünnte Salpetersäure führt das Zinn ohne Gasentwicklung in Stannonitrat über, unter gleichzeitiger Bildung von Ammonium-

nitrat (?). Stärkere Salpetersäure dagegen oxydirt das Zinn lebhaft und verwandelt es in ein weisses, unlösliches Pulver, Metazinnsäure (?).

Man übergiesse in einem Tiegel oder Schälchen etwas Zinn (Staniol) mit concentrirter Salpetersäure (unter dem Abzuge) und dampfe zur Trockne ein (?). Die Metazinnsäure, welche in ihrer Zusammensetzung nicht von der gewöhnlichen Zinnsäure differirt, unterscheidet sich von der letzteren durch folgende Eigenschaften:

In Salpetersäure ist sie vollständig unlöslich.

Mit wenig concentrirter Salzsäure benetzt und kurze Zeit gekocht, verbindet sie sich damit zu Metazinnchlorid (?), das in concentrirter Salzsäure ebenfalls unlöslich ist; fügt man eine genügende Menge Wasser hinzu, so geht es in Lösung. Versetzt man diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt schon in der Kälte Metazinnsäure (?); Unterschied von Zinnsäure. — Versetzt man Metazinnsäure mit Kalilauge, so bildet sich Kaliummetastannat (?), welches in Kalilauge schwer löslich ist, sich aber löst, wenn man Wasser zusetzt. Diese Lösung fällt aus Natriumsalzen sehr schwer lösliches Natriummetastannat. — Durch schmelzende Alkalien wird die Metazinnsäure in Salze der gewöhnlichen Zinnsäure übergeführt. Umgekehrt geht letztere beim Kochen in salzsaurer Lösung in Metazinnchlorid über, teilweise schon beim Aufbewahren.

Sulfide. Aus nicht zu stark sauren Lösungen von Zinnchlorür fällt Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag (?), nur löslich in starker Salzsäure (?), Königswasser (?) und Mehrfachschwefelalkalien, nicht in Einfachschwefelalkalien (siehe unten).

Aus nicht zu sauren Lösungen von Stannisalzen (Zinnchlorid) fällt Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag (?), löslich in starker Salzsäure (?), Königswasser (?). Zinnsulfid löst sich ferner in Einfach- und Mehrfachschwefelalkalien zu sulfozinnsauren Salzen (?), welche sich in ihrer Zusammensetzung von den zinnsauren Salzen dadurch unterscheiden, dass sie Schwefel an Stelle von Sauerstoff enthalten (?). Verdünnte Säuren scheiden aus einer solchen Lösung wieder Zinnsulfid ab (?). Zinnsulfid löst sich auch in Alkalien. — Mussivgold (?).

$(H_2 Sn O_3)_x$ ist eine Zwischenstufe zwischen gewöhnl. Zinnsäure

$H_2 Sn O_3 + 4 HCl = Sn Cl_4 + 3 H_2 O$

$Sn Cl_4 + 2 H_2 SO_4 + 3 H_2 O = H_2 Sn O_3 + 4 HCl + 2 H_2 SO_4$

$H_2 Sn O_3 + 2 KOH = K_2 Sn O_3 + 2 H_2 O$

$K_2 Sn O_3 + 2 NaCl = 2 KCl + Na_2 Sn O_3$

$Sn Cl_2 + H_2 S = Sn S + 2 HCl$

$Sn S + 2 HCl = Sn Cl_2 + H_2 S$

$3 Sn S + 12 HCl + 4 HNO_3 = 3 Sn Cl_4 + 4 NO + 8 H_2 O + \underbrace{3 S}_{\text{mit Salpetersäure zu } H_2 SO_4}$

$Sn S + 2 K S = K_2 Sn S_3$

$Sn Cl_4 + 2 H_2 S = Sn S_2 + 4 HCl$

$Sn S_2 + K_2 S = K_2 Sn S_3$

$K_2 Sn S_3 + 2 HCl = 2 KCl + Sn S_2 + H_2 S$

$3 Sn S_2 + 6 KOH = 2 K_2 Sn S_3 + K_2 Sn O_3 + 3 H_2 O$

~~Sn S~~ $Sn\,S_2 + (NH_4)_2\,S_5 = Sn\,S_2 + (NH_4)_2\,S_4$

$Sn\,S_2 + (NH_4)_2\,S = (NH_4)_2\,Sn\,S_3$

~~Sn S~~ $+ (NH_4)_2\,Sn\,S_3 + 2\,HCl = 2\,NH_4Cl + Sn\,S_2 + H_2S$

Beim Kochen ~~der~~ wässriger Lösung von $K_2Sn_2O_3$ bildet sich $K_2Sn\,O_3 + Sn$, ist eine entzündbare Lösung, wenn man sie schnell sich klärt zum Sieden, sondern es bildet sich stannat

$K_2Sn_2O_3 + 2\,NaOH + x\,O = 2\,Na_2Sn\,O_3 + H_2O$

$3\,Sn\,S + 2\,HNO_3 + 5\,H_2O = 3\,H_2Sn\,O_3 + 3\,H_2S + 2\,NO$

$3\,Sn\,S_2 + 16\,HNO_3 + H_2O = 3\,H_2Sn\,O_3 + 6\,H_2SO_4 + 16\,NO$

Stannatsäure unlöslich, Stannitsäure lassen bei Zusatz von Na_2SO_4 $H_2Sn\,O_3$ fallen

oder Sn oder $Sn\,O_2$ und zusammenschmelzen

Zusatz von etwas $NaHCO_3$ und abdampfen IV Zeichen

oder Zinnstein $Sn\,O_2$

Man übergiesse etwas braunes Stannosulfid mit nicht zu viel gelbem Schwefelammonium und erwärme gelinde, wodurch allmälig eine farblose Lösung (?) entsteht. Dieselbe werde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, gelber Niederschlag von Stannisulfid (?). Erklärung des Vorganges, welcher an die Verwandlung von Stanno- in Stannioxyd erinnert (?). Von den beiden Sulfiden des Zinnes besitzt nur das Disulfid die Eigenschaft, ein Sulfosalz zu bilden (?). — Verhalten der beiden Sulfide gegen Salpetersäure (?).

Zink fällt aus Lösungen von Zinnsalzen das Metall in glänzenden Blättchen oder als schwammige Masse. Führt man die Reaction in einem Platingefäss aus, so sitzt das Zinn am Zink (?).

Wie erkennt man Stanno- und Stanni-Verbindungen nebeneinander?

Quantitative Bestimmung?

In welche Gruppe des periodischen Systems gehört das Zinn?

Vorkommen im Mineralreiche (?).

Scheidung von Sb, As, Sn.

Zur qualitativen Scheidung dieser Metalle müssen sie als Sulfide vorliegen. Eine schwach salzsaure Lösung von Zinnchlorür, Antimonchlorür und Arsenik werde daher durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt und der Niederschlag (?) abgesaugt und ausgewaschen.

Aus dem Gemenge der Sulfide der drei Metalle kann das As isolirt werden: 1. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, so lange Schwefelwasserstoff entwickelt wird, wodurch Arsen ungelöst bleibt, dagegen Zinn und Antimon gelöst (?) werden. 2. Durch wiederholtes Erwärmen mit starker Ammoniumcarbonatlösung, wodurch Arsen in Lösung (?) geht, während Zinn und Antimon zurückbleiben.

1. Hat man die Trennung mittels Salzsäure vorgenommen, so überzeuge man sich, dass der ungelöste Rückstand thatsächlich Schwefelarsen enthält, indem man ihn mit Salzsäure und etwas Salpetersäure erwärmt, dann eventuell filtrirt und das Arsen als Ammoniummagnesiumarsenat identificirt. — Die vom Schwefelarsen abfiltrirte, Zinn und Antimon als Chloride enthaltene salzsaure Lösung (nicht zu viel freie Säure, eventuell verjagen!) bringt man auf ein blankes

Platinblech, einen Platindeckel oder in ein Platinschälchen und fällt mit reinem (?) Stangenzink metallisches Antimon als schwarzen, fest am Platin haftenden Ueberzug, und metallisches Zinn als bei grösseren Mengen des Metalles schwammige, am Zink sitzende Masse aus. Dies Verfahren dient nur als diagnostisches Hilfsmittel; zum definitiven Nachweis von Zinn und Antimon nebeneinander müssen sie getrennt werden, wozu man ihr verschiedenes Verhalten gegen Salzsäure benützt. Man giesst deshalb von den Metallen ab und erwärmt dieselben mit wenig concentrirter Salzsäure. **Sn** geht in Lösung (?) und muss zur Controle mit Quecksilberchlorid nachgewiesen werden (?). **Sb** bleibt ungelöst zurück und wird nach dem Abwaschen durch Oxydation mit einem Tropfen kalter Salpetersäure (weisser Fleck?) und Betupfen mit Silberlösung und Ammoniak (schwarzer Niederschlag?) nachgewiesen.

2. Wenn man Arsen mittels Ammoniumcarbonat isolirt hat, und Zinn und Antimon daher als Schwefelmetalle zurückgeblieben sind, so löse man dieselben in Salzsäure und verfahre nach 1.

Eine andere Methode zur Trennung von Zinn und Antimon, welche nur für die quantitative Analyse den Vorzug verdient, ist die folgende: Das ausgewaschene Gemenge der Sulfide werde in einer Schale mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, bis Alles oxydirt ist, auch der freie Schwefel, und dann zur Trockne eingedampft. Der Rückstand von Metazinn- und Metaantimonsäure wird mit der 8fachen Menge Natriumhydroxyd und wenig Wasser in einem Silbertiegel (?) über einer kleinen, 1—2 cm hohen Bunsen'schen Flamme unter fortwährendem Umrühren geschmolzen, wodurch Stannat und Pyroantimonat (?) entstehen. Behandelt man die Schmelze mit Wasser, dem man $^1/_3$ Volum Alkohol zugesetzt hat, so löst sich alles **Sn** als Stannat und wird aus dieser Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff als Stannisulfid gefällt. **Sb** bleibt als in alkoholhaltigem Wasser fast unlösliches saures pyroantimonsaures Natrium ($Na_2H_2SbO_7$) zurück. Dieses wird in Salzsäure, der man Weinsäure zusetzt, um die Ausscheidung von Pyroantimonsäure zu verhüten, gelöst, und dann das Antimon durch Schwefelwasserstoff als Antimonpentasulfid gefällt.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub in München.

$$SnS_2 + 4NO_3H = SnO_3H_2 + 4NO + 2SO_2 + H_2O$$

$$Sb_2S_5 + 10NO_3H = 2SbO_3H + 10NO + 5SO_2 + 4H_2O$$

$$SnO_3H_2 + 2NaOH = SnO_3Na_2 + 2H_2O$$

$$2SbO_3H + 4NaOH = Sb_2O_7Na_4 + 3H_2O$$

$$SnO_3Na_2 + 6HCl = SnCl_4 + 2NaCl + 3H_2O$$

$$SnCl_4 + 2H_2S = SnS_2 + 4HCl$$

$$Sb_2O_7Na_4 + 4HCl = Sb_2O_7H_4 + 4NaCl$$

$$Sb_2O_7H_4 + 5H_2S = Sb_2S_5 + 4H_2O$$