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.

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

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

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

$$5ZnSO_4 + 5Na_2CO_3 + 3H_2O = 2ZnCO_3 + 3Zn(OH)_2 + 5Na_2SO_4 + 3CO_2$$

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4$$

$(NH_4)_2 Zn + H_2 S = Zn S + 2 NH_4 OH$

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

$Fe Cy_6 K_4 + 2 Zn SO_4 = (2 K_2 SO_4 + Fe Cy_6 Zn_2)$

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

$\rightarrow Zn O$

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

1) mit Ferrocyankali und
in die 2 Zn Gruppe
Urin acetat ungefähr
wird aus $H_2 S O_4$
2) elektrolytisch
3) als Zinkoxyd
Zinksulfat
1) Galmei 2) Zinkspat (Zinkkarbonat) 3) Zinkblende
als Zn O oder Zn S

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

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

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-

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

$$Al = O$$

+ H_2O gibt gelöst

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

$$Al_2(SO_4)_3 + 6KOH = 3K_2(SO_4) + 2Al(OH)_3$$

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

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

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

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

beim Glühen

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

$6KHSO_4 + Al_2O_3 = 2K_3Al_2(PO_4)_3 + 3H_2O$

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

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

$2(CH_3COO)_3Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 6CH_3COOH$

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

$Al_2(HPO_4)_3 + 12KOH = 3K_2HPO_4 + 2(KO)_3Al + 6H_2O$

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

$AlCl_3 + 3(NH_4)Cl = AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O$

3 Ammoniak mit NH_3

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

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

$$MnCl_4 = MnCl_2 + 2Cl$$

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

Li, K, Na, NH_3 | Ca, Ba, Sr ~ Mg | Al (Zn?)

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

2 Cl
H_2O

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,

$Cl + KJ = KCl + J$

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

$PtO_2 + 4HCl = PtCl_4 + 2H_2O$

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

$2KNO_3 + 6NaCl + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + 3Na_2SO_4$
$+ 2NO + 6Cl + 4H_2O$

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

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

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

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

bleibt Lackmus N.

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

CH_3COO
CH_3COO $Na + NaClO + H_2O = 2CH_3COOH + NaCl + NaOH$

unterbrochen Lauge

$MnCl_2 + 2NaClO + H_2O = Mn(OH)_2 + 2NaCl + Cl_2O$

Durchleiten von Cl in kalte Hydroxyde

zuerst Lösung dann Fällung

CO_2 [illegible] $HClO$

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

$Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl = MnCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$

$Mn(OH)_2 + O = MnO(OH)_2$

bezw. Doppelsalz $MnCl_2 \cdot nH_4Cl$

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

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

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

$3MnCO_3 + O = Mn_3O_4 + 3CO_2$

von dem Hydroxyden

$Al(OH)_3$

$Na_2CO_3 + MnCl_2 = 2NaCl + MnCO_3$

$K_2C_2O_4 + MnCl = 2KCl + MnC_2O_4$

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-

Magnesium
Luft Oxydation

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

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

Bei Luftzutritt oxydiert sich MnS zu Mn_2O_3 unter Abscheidung von S

MnO_4

manganiksalz wird in der Rotationsflamme farblos und wird reduziert

$MnCl_2 + HClO + 2KOH + H_2O = Mn(OH)_4 + 3KCl$

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

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

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

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

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

$$\cancel{2KOH + 2Mn_2O_3 + 5H_2PO_3 = K_2PO_4 + 2MnPO_4 + 2H_2PO_4 + H_2O}$$
$$Mn_2O_3 + 2H_2PO_4 = 2MnPO_4 + 2H_2O + O$$
$$Mn_3O_4 + 3H_2PO_4 = 3MnPO_4 + 3H_2O + O$$

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + 2O$$

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

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

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

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

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

Die alkalische Lösung gibt $K_2Mn_2O_8$ $\frac{5O}{mn\,OOOK}$ $mn\,OOOK$

Im feinen L. 5 O $mn\,OOOK$ $mn\,OOOK$

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

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

$K_2Mn_2O_8 + 3\,CH_3CH_2OH = 2\,KOH + 2\,MnCl_2 + 3\,CH_3CHO$

$K_2Mn_2O_8 + \cancel{2\,H_2SO_4} + 5\,H_2O_2 = 2\,MnCl_2 + 2\,KOH + 2\,H_2O + 10\,O$

1) MnO 2) Mn_2O_3 3) Mn_3O_4 4) MnO_2 5) H_2MnO_4 6) $H_2Mn_2O_8$

od die

Metallsäuren Schwefel.

Schwefelsäure Verbindungen

$K_2Cr_2O_7$

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

Lösung — rot — trübe

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

Bei höherer Temperatur geht CrO_3 in Cr_2O_3 über

$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$

Zersetzung der Chromate

$K_2Cr_2O_7 + K_2CO_3 = 2K_2CrO_4 + CO_2$

$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$

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

$BaCrO_4 + 2HCl = BaCl_2 + H_2CrO_4$

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

Fällung Unterscheidung

$2CH_3COO\,Pb + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2CH_3COOK + 2CH_3COOH + 2PbCrO_4$

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

Chromrot — gelb

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

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

$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$

$Ag_2CrO_4 \cdot 2NH_3$

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

$K_2CrO_4 + 2HgNO_3 = HgCrO_4 + 2KNO_3$

Mercurisyntrat $HgCrO_4$ 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.

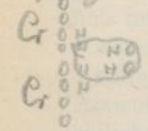
Chromioxyd. Man glühe eine Mischung von gepulvertem, trockenem Kaliumdichromat mit etwa dem gleichen Volumen Schwefel oder Salmiak. Wird die erkaltete Masse ausgelaugt, so bleibt Chromoxyd von schön grüner Farbe zurück (?). Schmelze 1 Teil Kaliumdichromat mit 2 Teilen krystallisirter

$K_2Cr_2O_7$ mit verdünnt. HCl nicht
" " conc. HCl Chlor

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2O = 2H_2CrO_4 + K_2SO_4$
$2KCl + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCl$
$H_2CrO_4 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + 2H_2O$

$CrO_2Cl_2 + 4NaOH = Na_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2O$
ebenso gibt ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ verdünnte
~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~
[illegible]

Kieselsäure in heißem 20%ig. Lauge 2Cl ersetzt sind
$K_2Cr_2O_7$ beim Erhitzen mit HCl gibt das
K salz der Chlorchromsäure $CrO_2\begin{matrix}-Cl\\-OK\end{matrix}$



$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$
$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O$
$3O + 6HCl = 3H_2O + 6Cl \,/\, Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$
grüne Flüssigkeit

2 Molekül 3O

[illegible] Bildung von Chromsäure

$2K_2CrO_4 + 5H_2S = 2K_2S + Cr_2O_3 + 3S + 5H_2O$
in Säuren löst sich $Cr_2O_3 \,/\, Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + S = K_2SO_4 + Cr_2O_3$
$K_2Cr_2O_7 + 2NH_4Cl = 2KCl + Cr_2O_3 + 2N_2 + 4H_2O$

6 Atome sich zu [illegible] verbinden
Dies und H_2O in Verbindung und Zusammenhang

verschiedenen Zeiten

$CrCl_3 + 3KOH = Cr(OH)_3 + 3KCl$

$2CrCl_3 + 6KOH = 6KCl + Cr_2O_3 + 3H_2O$

~~$Cr_2O_3 + 6KCl = 2H_2CrO_4 + 3H_2O$~~

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

Natronhydrat fällt bei Kochen und Einengen an

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

$2CrCl_3 + 2Zn(OK)_2 = Zn_2Cr_2O_4 + ZnCl_2 + 4KCl$

$2Cr(ONa)_3 + 3NaOCl \overset{+H_2O}{=} 2Na_2CrO_4 + 3NaCl + 2NaOH$

$2Cr(ONa)_3 + 6Cl + 4H_2O = 2Na_2CrO_4 + 2NaCl + 4HCl$

$Cr(OK)_3 + 3Cl + 2KOH = K_2CrO_4 + 3KCl + H_2O + 2H_2O$

$2CrCl_3 + 6NaHCO_3 = 2Cr(OH)_3 + 6NaCl + 6CO_2$

$2CrCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Cr(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2$

Chromhydroxyd

Trennung von Zn in Mn

$2CrCl_3 + 3NH_4S + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 6NH_4Cl + 3H_2S$

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

= Die Oxydationsflamme zu Cr_2O_3 tut
= Oxyd. zugesetzte Salze bei hoher Temperatur in Cr_2O_3 in K_2CrO_4

1) aus Cr_2O_3: Chromsaure Salze verbrennt zu Chromsäure
Salz und das wird geglüht
2) VI Säure
3) Chromsaures Bleioxyd. $PbCrO_4$

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 Scheele, Fordos, Andreklein
in Wasser nicht unlöslich
bei 100° giebt es $6H_2O$ ab, bei 300° alles H_2O
im Rohr zersetzt es in FeO u. SO_3
an der Luft schnell oxydirt es 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

$FeCl_2 + 2Na_2CO_3 = FeCO_3 + 2NaCl$

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 (?).

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

Beweis für

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

$(COO)_2\,Fe = Fe + 2\,CO_2$ – Eisen welches bei Reinigung mit Luft unter feuerlichen Erscheinungen abgeraucht

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

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

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

$+ 3\,H_2O$

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

~~$4\,K_4\,Fe\,(CN)_6 + 16\,H_2\,SO_4 = 12\,HCN + 2\,Fe\,SO_4 + K_2\,Fe\,[Fe\,(CN)_6] + 14\,K_4\,SO_4$~~ (erdämmt) (bunemann Berz.)

Nachdem $Fe\,SO_4$ $K_2\,SO_4$ ≙ HCN, vermöge ich nicht wenn $Fe\,SO_4$ und $K_4\,Fe\,(CN)_6$ zu zusammen $K_4\,Fe\,(CN)_6 + Fe\,SO_4 = K_2\,Fe\,(Fe\,(CN)_6)$ vermöge mit $K_2\,SO_4$

$+ K_2\,SO_4 \doteq K_4\,Fe\,(CN)_6 + 6\,H_2\,SO_4 + 6\,H_2O = Fe\,SO_4 + 2\,K_2\,SO_4 + 3\,(NH_4)_2\,SO_4 + 6\,CO$

wenn $H_2\,SO_4$ ≙ mit HCN die hier die wenn $H_2\,SO_4$ aufgetrennt im Ammoniaksalz und Ammoniak und welches zu mit HCN die hier die wenn $H_2\,SO_4$ in CO und $H_2\,O$ vermöge zerfällt die Ammoniaksalze hier die $H_2\,SO_4$ in CO und $H_2\,O$

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

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

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

$3\,CN\,SK + Fe\,Cl_3 = (CN\,S)_3\,Fe + 3\,KCl$

$Fe(OH)SO_4$

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)

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

$FeCl_3 + H_3PO_4 + 3\,CH_3COONa = 3\,NaCl + FePO_4 + (CH_3COOH)_3$

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

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

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

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

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

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

$$2\,FePO_4 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3PO_4 + 2FeS + S$$

$$2\,FeCl_3 + H_2S = 2\,FeCl_2 + S + 2\,HCl$$

$$FeCl_2 + S + 2\,HCl + 3\,NH_3 + H_2S = FeS + 3\,NH_4Cl$$

+

mit ungl. eq.-fiel

$$3\,K_4Fe(CN)_6 + 4\,FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KCl$$

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KOH = 3\,K_4Fe(CN)_6 + 4\,Fe(OH)_3$$

$$\cancel{3\,K_4[Fe(CN)_6] + 4\,FeCl_3 = 12\,KCl + 3\,Fe_4[Fe(CN)_6]}$$

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

$$3\,CNSK + FeCl_3 = Fe(CNS)_3 + 3\,KCl$$

+

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

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

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.

$Fe_2(PO_4)_3 + H_2S = 2FePO_4 + H_2PO_4 + S$

$Fe_2(PO_4)_3 + H_2PO_3 + H_2O = 2FePO_4 + 2H_2PO_4$

$FePO_4 + Na_2CO_3 + 5C = Fe + Na_2PtCO_2 + 5CO$

Verbindungen

Fe II

Na_2CO_3

$FeCO_3$

$BaCO_3$

Na, overtal

CNSK

$(COOH)_2$

Fe III

$Fe(OH)_3$

$Fe(OH)_3$

$Fe(OH)_3$

$(CNS)_3Fe$

Trennung der 2 vs Fe mit $(COOH)_2$

" der 3 " " mit $NaCH_3COO$

oder Na_2CO_3

Operant Lösl. d. Fe_2O_3

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

$2\,CrCl_3$ dito

$2\,FeCl_3$ "

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

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

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 (?).

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

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

$$CrCl_3 + \text{Lito}$$

$$2Cr(ONa)_3 + 8H_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 2NaOH + 2H_2O$$

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

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

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

$(CH_3COO)_2Mn + H_2S + 2NH_3 = MnS + 2(CH_3COO)NH_4$

wird durch Cl entfernt

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

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 (?).

ge
die
ss,
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 der NH_4Cl

CoO Co_2O_3 Co_3O_4

Grünlich Schwarzbraun Schwarz

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

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

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

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

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

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

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

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

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

durch Al Thenard Löw

$$2\,CoPO_4 + Na_2CO_3 + H_2O = Na_2PO_4 + Co(OH)_2 + CoCO_3 + CO_2$$

Vinc. 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

$NiSO_4 + 2CH_3COONa + H_2S = Na_2SO_4 + 2CH_3COOH + NiS$

$CoSO_4$ desgl

$NiSO_4 + 3NaOH + Br = Ni(OH)_3 + Na_2SO_4 + NaBr$

Cl Dämpfe

$2Co(NO_3)_2 + 4KNO_2 + 4CH_3COOH + 4CH_3COONa =$

$2Co(NO_2)_3 + 6KNO_2 + 8CH_3COOK + 4NaNO_3 + 2NO + H_2O + O$

+ die Essigsäure hat den Zweck die Hydrolyse zu hemmen und zu einer Leichten Oxydation des $Co(NO_2)_2$ zu $Co(NO_2)_3$

$Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2$

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

$Ni(CN)_2 + 2KCN$

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

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

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

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 krystallisirbar

$CoPO_4$

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

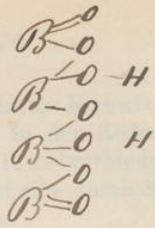
Nachweis von Kobalt und Nickel.

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

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