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? = [illegible] 47 Zhi, 1 Teil Pb.

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-

$2\,Pb + 3O = Pb_2O_3$

Pb_2O_3 kann theilweise durch Erwärmen in roth. Oxydation übergeführt werden

$2\,Pb + 2\,HNO_3 = Pb_2O_3 + 2\,NO + H_2O$

$6\,Pb + 10\,HNO_3 + 3\,H_2O = 6\,HPbO_3 + 10\,NO + 5\,H_2O$

$6\,Pb + 30\,HCl + 10\,HNO_3 = 6\,PbCl_5 + 10\,NO + 20\,H_2O$, $PbCl_5$ bildet $PbCl_2$ und Cl_2

$2\,Pb + 3\,H_2PO_4 = Pb_2O_3 + 3\,PO_2 + 3\,H_2O$

$Pb_2O_3 + 6\,HCl = 2\,PbCl_3 + 3\,H_2O$

$Pb_2P_3 + 6\,HCl = 2\,PbCl_3 + 3\,H_2P$

$PbCl_3 + H_2O = PbOCl + 2\,HCl$ oder basisch

$4\,PbCl_3 + 5\,H_2O = Pb_2O_3 \cdot 2\,PbOCl + 10\,HCl$

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)

durch Oxydation [illegible] der Luft zu [illegible] Formen zerfallend und in H_2O Lös. ein, [illegible] metallisch schmeckend

$PbO \boxed{Cl\ Na}\ \boxed{CO_2}\ O$

$PbO \boxed{Cl\ Na}$

Darstellung von Pb_2O_3

$$2\,COOK + CHOH \cdot CHOH \cdot COOH + Pb_2O_3 = 2\,COOK + CHOH \cdot CHOH \cdot COO\,PbO + H_2O$$

$$PbCl_2 + 4\,KOH = PbO(OK) + 3\,KCl + 2\,H_2O$$

$$K\,PbO_2 + Ag_2O = K\,PbO_3 + 2\,Ag$$

$Pb{=}O$ $O{:}Ag_2$

$O\ Na$

Pb_2O_5

H_3PbO_4 und $HPbO_3$

Orthoverbindung. Metaverbindung [illegible]

$$6\,Pb + 10\,HNO_3 = 6\,HPbO_3 + 10\,NO + 2\,H_2O$$

$$HPbO_3 + KOH = K\,PbO_3 + H_2O$$

$$K\,PbO_3 + HCl = KCl + HPbO_3$$

$$HPbO_3 + 5\,HCl = PbCl_5 + 3\,H_2O$$

$$2\,PbCl_5 + 7\,H_2O = H_4Pb_2O_7 + 10\,HCl$$

$$2\,HPbO_3 + 4\,KOH = K_4Pb_2O_7 + 3\,H_2O$$

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.

$K_4 Pb_2 O_7 + 2 H_2 O = K_2 H_2 Pb_2 O_7 + 2 KOH$

$K_2 H_2 Pb_2 O_7 + 2 NaCl = \underbrace{Na_2 H_2 Pb_2 O_7}_{\text{unlöslich}} + 2 KCl$

$PbCl_5 + 2 KJ = PbCl_3 + 2 KCl + 2 J.$

$Pb_2 S_3 \rightleftharpoons Pb_2 S_5$

$Pb_2 S_3 + K_2 S = 2 K Pb S_2$

$Pb_2 S_5 + K_2 S = 2 K Pb S_3$

$Pb \overset{S}{\underset{S}{=}} S K \qquad Pb \overset{S}{\underset{S}{=}} S K$

$2 PbCl_3 + 3 H_2 S = Pb_2 S_3 + 6 HCl$

$2 (CHOH)_2 \begin{matrix} COOK \\ COO(PbO) \end{matrix} + 3 H_2 S = Pb_2 O_3 + 2 (CHOH)_2 \begin{matrix} COOK \\ COOH \end{matrix} + 2 H_2 O$

$Pb_2 S_3 + 6 HCl = 2 PbCl_3 + 3 H_2 S$; Dampf in Wasserstoff

$Pb_2 S_3 + K_2 S = 2 K Pb S_2$

$2 K Pb S_2 + 2 HCl = 2 KCl + H_2 S + Pb_2 S_3$

$2 Pb_2 S_3 + 4 KOH = 3 K Pb S_2 + K Pb O_2 + 2 H_2 O$

$2 Sb_2S_3 + 4KCl + 2H_2O$

$3KSbS_2 + KSbO_2 + 4HCl = 3KSbS_2 + KCl + SbCl_3 + 2H_2O$

$2KSbS_2 + 2HCl = 2KCl + H_2S + Sb_2S_3$

$2KSbS_2 + 2KSbO_2 + 4HCl + 2H_2S = 2Sb_2S_3 + 4KCl + 4H_2O$

$Sb_2S_3 + 3K_2S_2 = 2KSbS_3$

$Sb_2S_3 + 3K_2S_2 = 2K_3SbS_4 + S$

$SbO_3 + 5HCl = SbCl_5 + 3H_2O$

$2SbCl_5 + 5H_2S = Sb_2S_5 + 10HCl$

$Sb_2S_5 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S + 2S$

Aqua regia = $SbCl_5$ und HNO_3 = Sb_2O_5

$2Sb_2S_5 + 3K_2S = 2K_3SbS_4$

$4Sb_2S_5 + 24KOH = 5K_3SbS_4 + 3K_3SbO_4 + 12H_2O$

$Sb_2S_5 + 24NH_3 + 12H_2O = 5(NH_4)_3SbS_4 + 3(NH_4)_3SbO_4$

Schlippe'sches Salz = $Na_3SbS_4 + 9H_2O$ dargestellt durch Kochen von Sb_2S_3 mit S, $NaCO_3$ = CaO

$Sb_2S_3 + 2S + 3Na_2CO_3 = 2Na_3SbS_4 + 3CO_2 + 3O$

$Na_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S$

$2SbCl_3 + 3Zn + 6HCl = 2Sb + 3ZnCl_2 + 6HCl$ oder

$NaSbO_2 + 2Zn + 5HCl = Sb + NaCl + 2ZnCl_2 + 2H_2O + H$

$2Sb + 2HNO_3 = Sb_2O_3 + 2NO + H_2O$

$Sb^0 \, OK \, \boxed{O_2} \, Ag_2$

eine Lösung von Natriumantimonat trübt sich sofort durch Ag. Lösung Ag

" " " Sb_2Cl_5 macht aus KJ Jod frei

alle mit Sb oder alle Sb_2O_4 alle Sb_2S_5

in die V gruppe

Sb_2S_3 unlöslich in NH_3, Sb_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

Arsenik als ein schwer- glänzender Metall
Regulus. Als ein glänzender spröde glänzend. Metall
→ Regulus in großen Stücken

Bei 360° geht das arsenik unter Arsenikentwicklung in Regulus über

$2As + 3O = As_2O_3$

$2As_2 + 2HNO_3 = As_2O_3 + 2NO + H_2O$

$6As + 10HNO_3 = 3As_2O_3 + 10NO + 5H_2O$

$6As + 30HCl + 10HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 30HCl + 10NO$

→ entsteht zuerst $AsCl_5$, das in Gegenwart von H_2O sofort zerfällt

$AsCl_5 + 4H_2O = H_3AsO_4 + 5HCl$

$2As + 3H_2SO_4 = As_2O_3 + 3SO_2 + 3H_2O$

Durch Sublimation gewonnen glasartig durchsichtig
weiß klar — durch fortgesetzt Erhitzen krystallinisch

Löst in H_2O löslich, die Lösung reagiert schwach sauer

$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$

Zur Quantitation benutzt das Arsenik 2 Säuren

$As_2O_3 + 2KOH = 2KAsO_2 + H_2O$

→ Dient zur Kaliumarsenit mit Metalle verbindungen

$As_2O_3 + K_2CO_3 = 2KAsO_2 + CO_2$

$2As_2O_3 + 3Ca(OH)_2 = 3Ca(AsO_2)_2 + 6H_2O$

$-O-Fe-OH$
$-O-Fe-OH$
$-O-Fe-OH$

$As-O-Fe=O$
$O-Fe-OH$

→ basisch Eisenarsenit $Fe_4(OH)_5O_5As$

$3AgNO_3 + H_3AsO_3 = Ag_3AsO_3 + 3HNO_3$

$2Ag_3AsO_3 + 6NH_3 + 3H_2O = 2(NH_4)_3AsO_4 + Ag_2O + 4Ag$

$2CuSO_4 + 2H_3AsO_3 + 2NaOH = NaHSO_4 + \underline{CuHAsO_3} + H_2O$

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 Nitrium geschrieben

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

$As_2Cl_3 + 2KJ = AsCl_3 + 2KCl + 2J$

$H_3AsO_4 + 2HJ = H_3AsO_3 + H_2O + J$

$H_3AsO_4 + 2FeCl_2 + 2HCl = H_3AsO_3 + 2FeCl_3 + H_2O$

$2H_3AsO_4 + 5SnCl_2 + 10HCl = 2As + 5SnCl_4 + 8H_2O$

$As_2S_3 \rightleftharpoons As_2S_5$

H_3AsS_3
H_3AsS_4

$2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$

$As_2S_3 + xK_2S = 2KAsS_2$

weiter As_2S_3

$As_2S_3 + 6NH_3 + 3H_2O = (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3$ oder Oxysulfo

$As_2S_3 + 4NH_3 + 2H_2O = (NH_4)_3AsS_3 + NH_4AsO_2$

$As_2S_3 + 4KOH = 3KAsS_2 + KAsO_2 + 2H_2O$

~~$2H_3AsS_3 + 4KAsO_2 + 4HCl = 8KCl + KAsCl_3 + As_2S_3 + 3H_2S + H_2O$~~

$2KAsS_2 + 2KAsO_2 + 4HCl + 2H_2S = 2As_2S_3 + 4KCl + 4H_2O$ frische Verbindung

$As_2S_3 + K_2S_3 = 2KAsS_3 + 2K_2S = 2K_3AsS_4$

$2H_3AsO_4 + 5H_2S = As_2S_5 + 8H_2O$

$H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + H_2O + S$

$2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$

$$As_2S_5 + 3K_2S = 2K_3AsS_4$$

$$4As_2S_5 + 24NH_3 + 12H_2O = 5(NH_4)_3AsS_4 + 3(NH_4)_3AsO_4$$

$$4As_2S_5 + 12(NH_4)_2CO_3 = 5(NH_4)_3AsS_4 + 3(NH_4)_3AsO_4 + 12CO_2$$

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$$

$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 2AsH_3 + 3H_2O + 6ZnCl_2$$

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!)

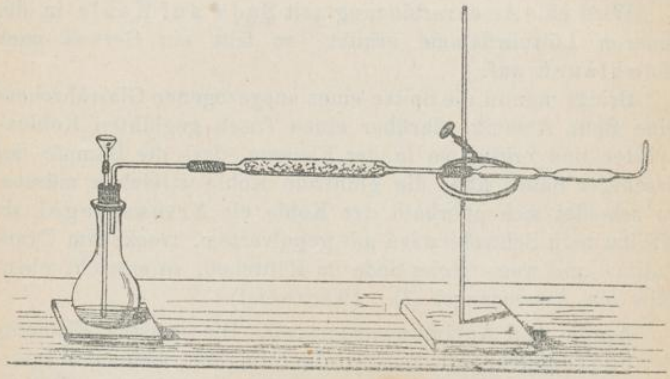
Arsen- und Antimonwasserstoff. Die meisten Elemente der Stickstoffgruppe (?) besitzen die Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu flüchtigen Verbindungen (?) zu vereinigen. Behandelt man Arsenverbindungen mit Zink und Salz- oder Schwefelsäure, so entsteht Arsenwasserstoff (?), aus welchem sich sehr leicht 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

$As_2O_3 + 6H = 2As + 3H_2O$

$AsH_3 = As + 3H$

$2As + 3NaOCl = As_2O_3 + 3NaCl$

$2As + 2HNO_3 = As_2O_3 + 2NO + H_2O$

$As_2O_3 + 6AgNO_3 + 6NH_3 + 3H_2O = 2Ag_3AsO_3 + 6NH_4NO_3$

$Sb_2O_3 + 4AgNO_3 + 4NH_3 + 2H_2O = Sb_2O_5 + 4NH_4NO_3 + 4Ag$

$4As + 3H_2S = As_2S_3 + 2AsH_3$ — ebenso Sb.

$Sb_2P_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$

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“ (?).

$As_2H_3 + 6AgNO_3 = As_2Ag_3 \cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3$

$2[As_2Ag_3 \cdot 3AgNO_3] + 3H_2O = As_2O_3 + 6HNO_3 + 12Ag$

$SbAH_3 + 3AgNO_3 = SbAg_3 + 3HNO_3$

im H_2P = Pb + zurück

V Gruppe

$Sn + 2O = SnO_2$

Schmelzbar Zinn u. Blei bringen Zinn und Cu Lötzinn mischbar Zinn u. Antimon

Kreisen u. S

$Sn + 2HCl = SnCl_2 + 2H$

$SnCl_2 + 2H_2O$

$Sn\,Cl_2 + H_2O = Sn\,OH\,Cl + HCl$

$2\,Sn\,Cl_2 + 4KOH = 2\,H_2Sn\,O_2 = H_2Sn_2O_3 + H_2O$

$H_2Sn_2O_3 + 2KOH = K_2Sn_2O_3 + 2H_2O$

$H_2Sn_2O_3 + 2KOH = K_2Sn\,O_3 + 2H_2O + Sn$

$Sn\,Cl_2 + 2Fe\,Cl_3 = Sn\,Cl_4 + 2\,Fe\,Cl_2$

$2\,K_3Fe(CN)_6 + 3Fe\,Cl_2 = Fe_3(Fe(CN)_6)_2$

$Sn\,Cl_2 + 2Hg\,Cl_2 = Sn\,Cl_4 + 2\,Hg\,Cl$ und weiter Hg

$3\,Sn\,Cl_2 + H_2O + O = Sn\,Cl_4 + 2\,Sn(OH)Cl$

$3\,Sn\,Cl_2 + 6HCl + KClO_3 = 3\,Sn\,Cl_4 + KCl + 3H_2O$

Sn O Na Stannit Sn O Na Stannat
Sn O Na Sn O Na

$Sn\,Cl_4$ ist flüssig wird an der Luft fest

$Sn\,Cl_4 + 4KOH = H_2$ [illegible] $Cl + H_2O$ $H_2Sn\,O_3 + 4KCl + H_2O$

$H_2Sn\,O_3 + 4HCl = Sn$ [illegible] $Sn\,Cl_4 + 3H_2O$

$H_2Sn\,O_3 + 2KOH = K_2$ [illegible] H_2 $K_2Sn\,O_3 + 2H_2O$

Präparierzinn = Na_2SnO_3, Stinn [illegible] $Sn\,Cl_4\,2NH_4Cl$ oder $(NH_4)_2\,Sn\,Cl_6$
unreiner der Platinchlorwasstff. oder

$Sn\,Cl_4 + 4Na_2\,SO_4 + 4H_2O = 4\,NaCl + \cancel{H_2Sn\,O_3 + 2H_2\,SO_4} + 4\,Na\,H\,SO_4$

$H_2Sn\,O_3 = Sn\,O_2 + H_2O$

$Sn\,O_2 + 2KOH = K_2Sn\,O_3 + H_2O$

$3\,Sn + 12\,HCl + 4\,HNO_3 = 3\,Sn\,Cl_4 + 4\,NO + 8H_2O$

$Sn + 2H_2\,SO_4 = Sn\,SO_4 + SO_2 + 2H_2O$

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

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 Polymerisation von Zinnsäure

$H_2 Sn O_3 + 4 HCl = Sn Cl_4 + 3 H_2 O$

$Sn Cl_4 + 2 H_2 SO_4 + 3 H_2 O = H_2 Sn O_3 + 4 HCl + 2 H_2 SO_4$

$H_2 Sn O_3 + 2 KOH = K_2 Sn O_3 + 2 H_2 O$

$K_2 Sn O_3 + 2 NaCl = 2 KCl + Na_2 Sn O_3$

$Sn Cl_2 + H_2 S = Sn S + 2 HCl$

$Sn S + 2 HCl = Sn Cl_2 + H_2 S$

$3 Sn S + 12 HCl + 4 HNO_3 = 3 Sn Cl_4 + 4 NO + 8 H_2 O + 3 S$ mit Königswasser zu $H_2 SO_4$

$Sn S + 2 K S = K_2 Sn S_3$

$Sn Cl_4 + 2 H_2 S = Sn S_2 + 4 HCl$

$Sn S_2 + K_2 S = K_2 Sn S_3$

$K_2 Sn S_3 + 2 HCl = 2 KCl + Sn S_2 + H_2 S$

$3 Sn S_2 + 6 KOH = 2 K_2 Sn S_3 + K_2 Sn O_3 + 3 H_2 O$

~~$Sn S_2$~~ $Sn S_2 + (NH_4)_2 S_5 = Sn S_2 + (NH_4)_2 S_4$

$Sn S_2 + (NH_4)_2 S = (NH_4)_2 Sn S_3$

~~$Sn S_2$~~ $+ (NH_4)_2 Sn S_3 + 2 HCl = 2 NH Cl + Sn S_2 + H_2 S$

Beim Kochen ~~der~~ wässriger Lösung von $K_2 Sn_2 O_3$ bildet sich $K_2 Sn O_3 + Sn$, ist eine entzinnerte Auflösung verfärbt sich sich kein Zinn aus, sondern es bildet sich stannat

$K_2 Sn_2 O_3 + 2 NaOH + x O = 2 Na_2 Sn O_3 + H_2 O$

$3 Sn P + 2 H NO_3 + 5 H_2 O = 3 H_2 Sn O_3 + 3 H_2 P + 2 NO$

$3 Sn P_2 + 16 H NO_3 + H_2 O = 3 H_2 Sn O_3 + 6 H_2 PO_4 + 16 NO$

Stannate Salze entzinnen, Stannisalze lassen bei Zusatz von $Na_2 PO_4$ ~~oder Sn oder $Sn O_2$~~ und zersetzen sich $H_2 Sn O_3$ fällt

Zusatz von etwas $Na HCO_3$ und Abdampfen IV Zusatz

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.

$$SnS_2 + 4NO_3H = SnO_3H_2 + 4NO + 2SO_2 + H_2O$$

$$Sb_2S_5 + 10NO_3H = 2SbO_3H + 10NO + 5SO_2 + 4H_2O$$

$$SnO_3H_2 + 2NaOH = SnO_3Na_2 + 2H_2O$$

$$2SbO_3H + 4NaOH = Sb_2O_7Na_4 + 3H_2O$$

$$SnO_3Na_2 + 6HCl = SnCl_4 + 2NaCl + 3H_2O$$

$$SnCl_4 + 2H_2S = SnS_2 + 4HCl$$

$$Sb_2O_7Na_4 + 4HCl = Sb_2O_7H_4 + 4NaCl$$

$$Sb_2O_7H_4 + 5H_2S = Sb_2S_5 + 4H_2O$$

Zum

Qu