

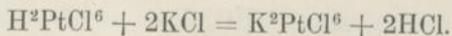
I. VERHALTEN DER BASEN.

ERSTE GRUPPE.

Die *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumverbindungen* sind im allgemeinen löslich. Sie enthalten die einwertigen Kationen K^+ , Na^+ , NH^4^+ . Im wässrigen Ammoniak haben wir neben NH^3 z. T. $NH^4^+OH^-$, wie aus der Bläuung des roten Lackmuspapiers hervorgeht. — Die *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumverbindungen* werden durch die Gruppenreagentien HCl , H^2S , NH^3 , $(NH^4)^2S$ und $(NH^4)^2CO^3$ nicht gefällt und lassen sich durch die folgenden Reaktionen unterscheiden.

1. Kaliumverbindungen.

a) Sie werden aus neutraler oder saurer Lösung durch Platinchlorid (resp. Platinichlorwasserstoffsäure, H^2PtCl^6) gefällt als gelbes, krystallinisches Kaliumplatinchlorid, K^2PtCl^6 oder $2KCl \cdot PtCl^4$.



(Es verbindet sich hierbei das Anion $PtCl^6$ mit 2 Kationen K^+).

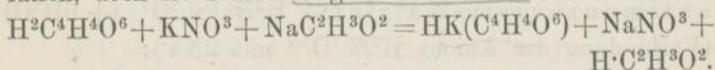
Der Niederschlag scheidet sich aus verdünnten Lösungen erst allmählich aus; Alkohol, worin er unlöslich, begünstigt seine Abscheidung. — Er erweist sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als aus Oktaedern bestehend.

b) In neutralen Lösungen der Kaliumsalze erzeugt saures weinsaures Natrium einen körnig kry-

stallinischen Niederschlag, saures weinsaures Kalium $\text{HK}(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)$:



Alkalische Lösungen versetzt man hiebei mit etwas *Natrium* Essigsäure $\text{H}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)$. Auch kann man mit Weinsäure *acetat* fällen, doch ist hiebei essigsäures Natrium zuzusetzen:

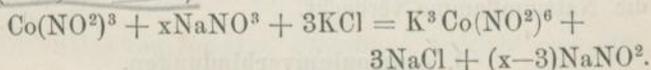


Verdünnte Kaliumlösungen geben erst bei längerem Stehen den stets körnig krystallinischen Niederschlag. (Es verbindet sich das einwertige Anion $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6\text{H}'$ mit K).

c) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt durchscheinendes Kieselfluorkalium, K^2SiFl^6 , anscheinend amorph (Verbindung des Anions $\text{SiFl}^{6''}$ mit 2K).

Dieses Salz ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich.

d) Eine Lösung von Natriumkobaltinitrit¹⁾ gibt in einigermaßen konzentrierten Kaliumsalzlösungen sofort einen gelben krystallinischen Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydkali (Kalium-Kobaltinitrit) $\text{Co}(\text{NO}^2)^3 \cdot 3\text{KNO}^2$ (Verbindung des komplexen Anions $\text{Co}(\text{NO}^2)^6$ mit 3K):



Bei verdünnten Lösungen tritt der Niederschlag allmählich ein; ganz verdünnte Lösungen geben keine Reaktion.

e) Die Kaliumsalze färben die Flamme blauviolett. Siehe III, a, 5: Prüfung der Flammenfärbung! Betrachtet man die Kaliumflamme durch ein mit Indigolösung gefülltes Prisma oder durch ein blaues Glas (Kobaltglas), so erscheint sie carmoisinrot.

1) Man versetze eine etwa zehnpromzentige Lösung von Natriumnitrit mit etwas Kobaltchlorür und mit Essigsäure.

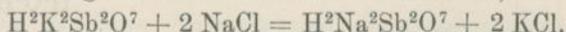
*in elchto
bis zu 200
wegs
K. Kopf -
fol. in el
Koh
COO*

*hinderliche lag
K₂ Co(NO₂)₆*

42 K₂ Sb₂ O₇ abgeleitet vom Salz der metarsenigen Säure. K Sb O₂ gekocht mit KOH = K₂ Sb₂ O₇ zerfällt mit H₂O zu K₂ H₂ Sb₂ O₇

2. Natriumverbindungen.

a) Versetzt man eine neutrale oder alkalische Natriumlösung mit einer Lösung von saurem pyroantimon-saurem Kalium, $H^2K^2Sb^2O^7$, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von saurem pyroantimonsaurem Natrium, $H^2Na^2Sb^2O^7$ (+ $6H^2O$) (Verbindung des Anions $H^2Sb^2O^7$ mit $2Na^+$):



Reiben der Gefäßwände mittels eines Glasstabes begünstigt die Abscheidung des Niederschlages, der in verdünnten Lösungen erst allmählich sich bildet und, unter dem Mikroskop betrachtet, sich immer als krystallinisch erweisen muß. Saure Natriumlösungen sind mit kohlen-saurem Kalium zu neutralisieren¹⁾.

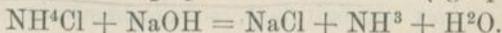
b) Platinchlorid fällt die Natriumlösungen nicht; ebenso entsteht durch Weinsäure kein Niederschlag. — (Natriumplatinchlorid bildet gelbrote Prismen.)

c) Natriumsalze erteilen der Flamme eine intensiv gelbe Färbung, welche die Kaliumfärbung verdeckt. Durch ein Indigoprisma oder Kobaltglas wird die Natriumflamme verdeckt.

3. Ammoniumverbindungen.

a) Die Ammoniumsalze flüchtiger Säuren sind durch ihre Flüchtigkeit charakterisiert.

b) Versetzt man die Lösung eines Ammoniumsalzes mit etwas Natronlauge, so entwickelt sich Ammoniakgas, am Geruch, sowie an der Braunfärbung eines feuchten Curcumapapieres zu erkennen (vgl. pag. 10!):



1) Die Lösung von saurem pyroantimons. Kalium bereitet man durch kurzes Kochen von 1 T. des Salzes mit 200 T. Wasser, Erkaltenlassen und Filtrieren.

NH^3 bildet mit H^2O dann NH^4OH . Die Reaktion wird durch das Hydroxylion des NH^4OH hervorgerufen.

Man kann das Ammoniak auch dadurch nachweisen, daß man einen mit einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul befeuchteten Streifen von Filtrierpapier den entweichenden Dämpfen aussetzt; er wird sofort schwarz (vgl. bei Quecksilberoxydul). *Es bildet sich Silberammoniumnitrid*

c) Platinchlorid fällt gelbes krystallinisches Ammoniumplatinchlorid, $(\text{NH}^4)^2\text{PtCl}^6$ oder $2\text{NH}^4\text{Cl} \cdot \text{PtCl}^4$ (vgl. bei Kalium). — Das Doppelsalz bildet ebenfalls Oktaeder.

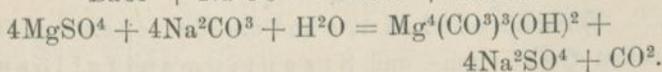
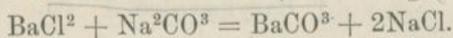
d) Weinsäure und saures weinsaures Natrium fallen krystallinisches saures weinsaures Ammonium, $\text{H}(\text{NH}^4)(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)$ (vgl. bei Kalium).

e) Bezüglich des Nachweises von Ammoniakspuren mittels der Neflorsche Lösung vgl. Mafanalyse, Unters. d. Wassers.

f) Mit Natriumkobaltinitrit geben die Ammonverbindungen ähnlichen Niederschlag, wie die Kaliumsalze, nur ist die Reaktion weniger empfindlich.

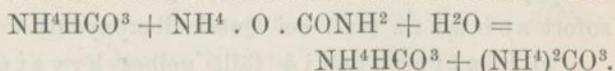
ZWEITE GRUPPE.

Die Salze von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, die zweiwertigen Kationen $\text{Ba} \cdot \cdot$, $\text{Sr} \cdot \cdot$, $\text{Ca} \cdot \cdot$ und $\text{Mg} \cdot \cdot$ enthaltend, werden durch kohlensaure Alkalien gefällt; es entstehen Carbonate BaCO^3 , SrCO^3 , CaCO^3 (Verbindungen des zweiwertigen Anions CO^{3-}), bei Magnesium basisches Salz, z. B. $\text{Mg}^4(\text{CO}^3)^3(\text{OH})^2$.

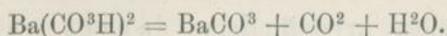


In ursprünglich sauren Lösungen, sowie bei Anwendung des gewöhnlichen (anderthalbfach) kohlensauren Am-

moniums tritt erst beim Kochen vollständige Fällung ein. Das käufliche kohlens. Ammonium besteht aus gleichen Molekulan sauren kohlens. Ammoniums (NH^4HCO^3) und carbamins. Ammoniums ($\text{NH}^4 \cdot \text{O} \cdot \text{CONH}^2$); beim Lösen in Wasser geht das carbamins. Ammonium in neutrales kohlens. Ammonium über:



Beim Fälln entstehen infolge der Gegenwart von NH^4HCO^3 (resp. des einwertigen Anions CO^3H^1) teilweise lösliche saure Salze, z. B. $\text{Ba}(\text{CO}^3\text{H})^2$, die dann beim Kochen zersetzt werden:



Ueber das Verhalten der Magnesiumsalze zu kohlensaurem Ammonium vergleiche unten! — Auch durch phosphors. Alkalien werden die Salze dieser Gruppe gefällt (als Phosphate).

Bezüglich einiger Löslichkeitsverhältnisse sei angefügt: Von den Hydroxyden ist $\text{Ba}(\text{OH})^2$ am leichtesten, $\text{Sr}(\text{OH})^2$ schwer, $\text{Ca}(\text{OH})^2$ sehr schwer löslich. Bei den Sulfaten ist BaSO^4 fast unlöslich, SrSO^4 schon weit leichter löslich, $\text{CaSO}^4 (+ 2\text{H}^2\text{O})$ am leichtesten löslich. — Von den Chloriden und Nitraten sind in absolutem Alkohol BaCl^2 und $\text{Ba}(\text{NO}^3)^2$ unlöslich, CaCl^2 und $\text{Ca}(\text{NO}^3)^2$ löslich, SrCl^2 löslich, aber $\text{Sr}(\text{NO}^3)^2$ unlöslich. (Vgl. Trennung der fünften Gruppe, I. Gang!)

1. Baryumsalze.

a) Schwefelsäure und die löslichen Sulfate, selbst Calcium- und Strontiumsulfatlösung fallen feinpulveriges schwefelsaures Baryum, BaSO^4 , in Säuren unlöslich.

b) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt krystallinisches Kieselfluorbaryum, BaSiF_6 .

In verdünnten Lösungen erfolgt die Fällung allmählich, Alkohol begünstigt sie.

c) Oxalsäures Ammonium gibt einen Niederschlag von oxals. Baryum, $\text{BaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Verbindung des zweiwertigen Anions $\text{C}_2\text{O}_4^{4-}$), der sich frisch auch in Essigsäure und Oxalsäure löst.

d) Dichroms. Kalium fällt aus neutralen oder essigsauren Lösungen der Baryumsalze gelbes chroms. Baryum, BaCrO_4 (Verbindung des Chromations CrO_4^{2-}), in Salzsäure und in Salpetersäure löslich.

e) Baryumsalze färben die Flamme gelbgrün.

f) Mit kohlen. Natrium auf Kohle geglüht hinterlassen Baryumverbindungen eine weiße, ungeschmolzene Masse, die mit Kobaltsolution, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung befeuchtet und geglüht grau wird¹⁾.

2. Strontiumsalze.

a) Schwefelsäure und die löslichen Sulfate, auch Calciumsulfat fallen aus Strontiumlösungen weißes, gewöhnlich krystallinisches schwefels. Strontium, SrSO_4 . In verdünnten Lösungen, sowie bei Anwendung von Calciumsulfat erfolgt die Fällung nur allmählich. In Weingeist ist Strontiumsulfat unlöslich.

b) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Strontiumlösungen nicht.

c) Oxals. Ammonium fällt pulveriges oxals. Strontium, $\text{SrC}_2\text{O}_4(+ 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$, in Essigsäure und Oxalsäure schwer löslich.

1) Bezüglich dieser Reaktionen ist der Abschnitt „Prüfung auf der Kohle“ zu vergleichen.

d) Durch dichroms. Kalium werden die Strontiumsalze nicht gefällt.

e) Strontiumsalze färben die Flamme lebhaft carmoisinrot; durch das blaue Glas betrachtet erscheint die Flamme purpurrot.

f) Mit kohlen. Natrium auf Kohle geglüht hinterlassen die Strontiumverbindungen weiße ungeschmolzene Massen, die beim Glühen stark leuchten und, mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, grau werden.

3. Calciumsalze.

a) Schwefelsäure fällt nur konzentrierte Calciumlösungen direkt als krystallinisches Calciumsulfat, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Verdünnte Lösungen werden entweder nur allmählich oder gar nicht gefällt. Dagegen tritt auf Zusatz von Alkohol stets, wenn auch langsam, Fällung ein.

b) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt die Calciumlösungen nicht.

c) Oxals. Ammonium fällt pulveriges oxals. Calcium, $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (oder aus verdünnten Lösungen teilweise mit $3\text{H}_2\text{O}$). Es löst sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure, nicht in Essigsäure oder Oxalsäure.

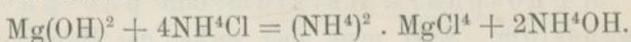
d) Dichroms. Kalium fällt Calciumsalze nicht.

e) Calciumsalze färben die Flamme gelbrot. Die Flamme erscheint durch ein blaues Glas betrachtet schwach grüngrau.

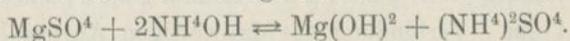
f) Mit kohlen. Natrium auf Kohle geglüht liefern die Calciumsalze eine weiße ungeschmelzbare, starkleuchtende Masse, die mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht grau wird.

4. Magnesiumsalze.

a) Ammoniak fällt aus neutralen Magnesiumsalzen nur einen Teil des Magnesiums als voluminöses Magnesiumhydroxyd, der andere Teil bleibt in Lösung. Man nahm früher an, daß hiebei ein Doppelsalz (resp. Salz eines komplexen Ions, z. B. $\text{Mg}(\text{SO}_4)^{2''}$) entstehe: $2\text{MgSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$, und daß diese Doppelsalze (komplexen Salze) durch geringen Ammoniaküberschuß nicht zerlegt werden. Ihre Bildung bewirke auch, daß Magnesiumverbindungen bei Gegenwart von überschüssigem Chlorammonium nicht durch Ammon gefällt werden, wie auch das gefällte Magnesiumhydroxyd sich in Chlorammonium löse:



Durch neuere Untersuchungen ist nun festgestellt, daß die Nichtfällbarkeit eine Folge des Massenwirkungsgesetzes ist und die Reaktion erfolgt nach:



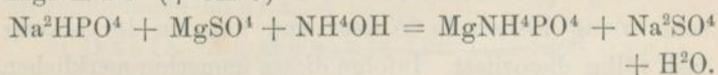
Magnesiumhydroxyd ist etwas, wenn auch sehr wenig löslich in Wasser und dann in der Lösung fast völlig dissoziiert. Infolge dieses immerhin merklichen Gehaltes der Hydroxydlösung an Hydroxylionen wird Magnesium aus Lösungen durch die gleichfalls nur wenig dissoziierte Ammoniaklösung, die wenig Hydroxylionen enthält, nur teilweise gefällt; es entstehen durch die hiebei stattfindenden Umsetzungen in der Flüssigkeit in erheblicher Menge Ammoniumionen, durch welche die Hydroxylkonzentration unter das für die Fällung erforderliche Maß heruntergedrückt wird. Es wird Ammoniak dem Magnesiumhydroxyd gegenüber zur schwächeren Base. Die Fällung bleibt überhaupt aus, wenn infolge des Zusatzes der stark dissoziierten Ammoniumsalze von vorn-

herein Ammoniumionen in erheblicher Menge vorhanden sind.

b) Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium- und Calciumhydroxyd fällen, besonders beim Kochen, weißes Magnesiumhydroxyd.

c) Kohlens. Kalium und Natrium fällen basisch kohlens. Magnesium (s. oben. Die freier werdende Kohlensäure hat einen Teil des Magnesiums als saures kohlens. Salz in Lösung; beim Kochen wird dieser ebenfalls gefällt). Das Salz ist in Chlorammonium löslich. — Kohlens. Ammonium fällt anfangs nicht, allmählich aber entsteht ein Niederschlag. Bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge von Chlorammonium tritt keine Fällung ein.

d) Phosphors. Natrium fällt phosphors. Magnesium. Setzt man aber vorher der Magnesiumlösung Salmiak und Ammoniak zu, so entsteht auf Zusatz von phosphors. Natrium ein krystallinischer Niederschlag von phosphors. Magnesium-Ammonium. Verbindung des dreiwertigen Anions $\text{PO}^{4'''}$; $\text{MgNH}^4\text{PO}^4 (+ 6\text{H}^2\text{O})$:

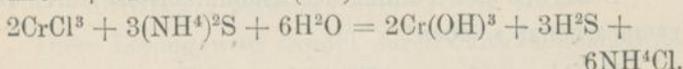
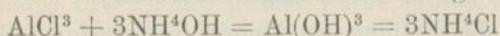


Der Zusatz von Salmiak hat den Zweck, die Fällung der Magnesiumsalze durch das Ammoniak zu verhindern. — Der Niederschlag ist stets krystallinisch: in verdünnten Lösungen entsteht er erst allmählich, rascher jedoch beim Reiben der Gefäßwände mittelst eines Glasstabes.

e) Mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht hinterlassen die Magnesiumverbindungen eine weiße, stark leuchtende Masse, die beim Glühen mit Kobaltsolution fleischrote Färbung annimmt.

DRITTE GRUPPE.

Die *Aluminium-* und *Chromoxydverbindungen* enthalten in ihren Salzen im Allgemeinen die dreiwertigen Kationen Al^{\dots} und Cr^{\dots} ; sie werden durch Ammoniak oder Schwefelammonium als Hydroxyde, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.



Chromhydroxyd ist in der Kälte in Ammoniak merklich löslich (mit rötlicher Farbe); es entstehen komplexe Chromammoniakhydroxyde, Verbindungen des Kations $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{\dots}$, die durch Kochen der Lösung zerstört werden können.

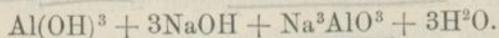
Auch aufgeschlämmtes Baryumcarbonat fällt aus den Lösungen die Hydroxyde (neben basischem Salz) schon in der Kälte:



(Die Fällung der Hydroxyde wird durch Weinsäure, Citronensäure und andere organische Körper infolge der Bildung komplexer Anionen, resp. deren Verbindungen verhindert oder mindestens beeinträchtigt.)

1. Aluminiumverbindungen.

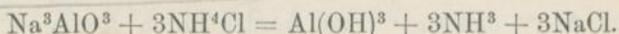
a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen, wie das Ammoniak, voluminöses Aluminiumhydroxyd: $\text{Al}(\text{OH})_3$, im Ueberschuß des Kalium- und Natriumhydroxydes zu Kalium- und Natriumaluminat löslich:



Es bildet sich die Natriumverbindung des dreiwertigen Anions AlO_3^{\dots} .

Aluminiumhydroxyd ist in Wasser etwas löslich, nicht aber in Ammoniumsalzen; es ist Aluminiumhydroxyd colloidal.

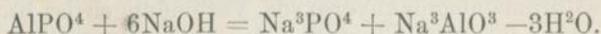
Da das Aluminiumhydroxyd in Ammoniak unlöslich ist, wird es aus dem Aluminat durch Chlorammonium wieder gefällt:



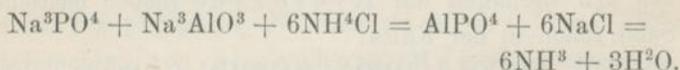
Durch Kochen werden die Aluminate nicht zersetzt. Die Lösung der Aluminate reagiert alkalisch.

Bezüglich der Fällung der Aluminiumsalze durch Baryumcarbonat s. oben!

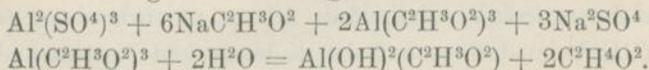
b) Phosphors. Natrium fällt phosphors. Aluminium, AlPO^4 , in Kalium- und Natriumhydroxyd löslich; unlöslich in Ammoniak:



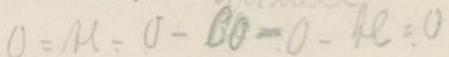
Durch Chlorammonium wird aus der Lösung in Kalium- oder Natriumhydroxyd wieder phosphors. Aluminium gefällt:



c) Gibt man zur Lösung eines Aluminiumsalzes überschüssiges Natriumacetat, verdünnt mit Wasser und kocht, so fällt basisches Aluminiumacetat. — Es entsteht zunächst neutrales Aluminiumacetat und dies wird in der Siedehitze durch Hydrolyse (vgl. pag. 7) in unlösliches basisches Acetat und freie Essigsäure zerlegt:

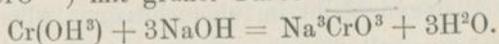


d) Aluminiumverbindungen liefern, mit kohlen. Natrium auf Kohle geglüht, weißes unschmelzbares Oxyd; wird dieses mit Kobaltlösung befeuchtet und nochmals geglüht, so erhält man eine ungeschmolzene himmelblaue Masse, die Verbindung von CoO mit Al^2O^3 (Thénards Blau).

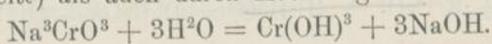


2. Chromoxydverbindungen.

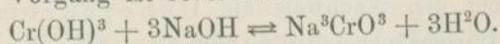
a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus den Lösungen sowohl der grünen als der violetten Chromoxydsalze grünes Chromhydroxyd, das im Ueberschuß des Fällungsmittels (infolge der Bildung des Anions $\text{CrO}^{3''''}$) mit grüner Farbe löslich ist:



Diese Lösung wird sowohl durch Chlorammonium (s. vorige Seite) als auch durch Kochen gefällt:



Der Vorgang ist reversibel:

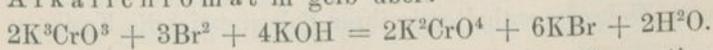


Das durch Kochen aus der Lösung von Chromoxydalkali gefällte Chromhydroxyd scheint in Kalium- und Natriumhydroxyd unlöslich (also wohl ein wasserärmeres Hydroxyd) zu sein. Die Löslichkeit des Chromhydroxydes in Natronlauge wird durch die Anwesenheit von Eisenoxyd sehr beeinträchtigt.

b) Ammoniak fällt blaugraues Hydroxyd; die überstehende Flüssigkeit enthält, wenn in der Kälte gefällt wurde, eine geringe Menge Chromoxyd in Ammoniak gelöst; diese pfirsichrote Lösung scheidet beim Kochen sämtliches Chrom als Hydroxyd aus. Siehe oben!

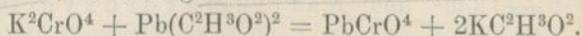
c) Aus Chromlösungen kann das Chrom nicht als basisches Acetat gefällt werden (vgl. Aluminium).

d) Versetzt man eine alkalische Chromoxydlösung (vgl. a) mit Brom- oder Chlorwasser und erwärmt, so geht die grüne Farbe infolge der Bildung von Alkalichromat in gelb über:

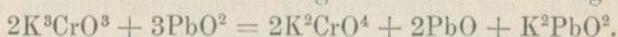


Es wird hierbei das Anion $\text{CrO}^{3''''}$ in das Chromat $\text{CrO}^{4''''}$ übergeführt. *chromy*

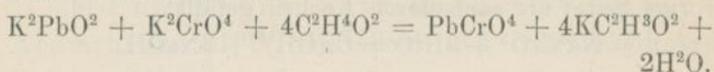
Neutralisiert man die gelbe Lösung und setzt essigs. Blei zu, so fällt gelbes Bleichromat:



Auch durch Kochen der mit Bleisuperoxyd versetzten alkalischen Lösung tritt Gelbfärbung ein:

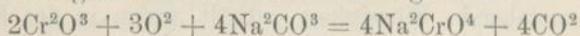


Das Bleioxyd bleibt im überschüssigen Alkali gelöst. Beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich gelbes Bleichromat aus:



(Ueber den Nachweis als Ueberchromsäure vgl. bei Chromsäure!)

e) Schmilzt man Chromoxyd oder seine Salze mit kohlens. Natrium und salpeters. Natrium oder chlors. Kalium, so enthält die Schmelze chromsaures Salz; man erhält deshalb beim Ausziehen derselben mit Wasser eine gelbe Lösung von chroms. Natrium oder Kalium, die mit Bleilösung chroms. Blei als gelben Niederschlag liefert:



f) Mit kohlens. Natrium auf Kohle geglüht liefern die Chromverbindungen grüne, oxydhaltige Schlacken. Die Phosphorsalzperle wird durch Chromverbindungen sowohl in der Oxydations- als Reduktionsflamme grün gefärbt¹⁾.

VIERTE GRUPPE.

Eisenoxydul-, Eisenoxyd-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Zinksalze enthalten in ihren Salzen meist die Kationen

1) Bezüglich der Perlenreaktion vgl. den Abschnitt „Prüfung in der Phosphorsalzperle“.

Fe^{..}, Fe^{...}, Co^{..}, Ni^{..}, Mn^{..} und Zn^{..}. Sie werden durch Schwefelammonium als Sulfide, durch Alkalien und Ammoniak als Hydroxyde niedergeschlagen. Bei einigen dieser Metalle lösen sich die Hydroxydniederschläge jedoch im Ueberschusse des Fällungsmittels (Ammoniak: Co, Ni, Zn: Alkali: Zn) wieder auf. Sie entstehen überhaupt nicht bei Anwesenheit von Ammonsalzen, Eisenoxydsalze ausgenommen. Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen nicht, solange sie freie Mineralsäuren enthalten.

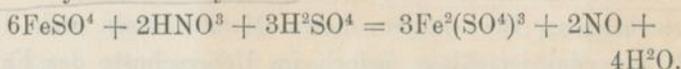
1. Eisenoxydulsalze.

a) Kali, Natron und Ammoniak fällen in luftfreien Lösungen weißes Hydroxydul, Fe(OH)², das aber sehr rasch durch Sauerstoffaufnahme grün-schwarz und schließlich rotbraun wird. Ammonsalze beeinträchtigen die Fällung, deshalb ist sie unvollständig: Bildung von z. B. (NH⁴)²[FeCl⁴]? vgl. bei Magnesium! Es scheidet sich jedoch aus diesen alkalischen Lösungen infolge der Sauerstoffaufnahme allmählich schwarzes Hydroxyduloxyd und braunrotes Hydroxyd ab.

b) Schwefelammonium fällt schwarzes, in Schwefelammonium unlösliches, in Salz- und Salpetersäure leicht lösliches Eisensulfür oder Ferrosulfid, FeS. Sehr verdünnte Lösungen werden zunächst nur grün gefärbt. — Das Eisensulfür oxydiert sich an der Luft und färbt sich infolge dessen rotbraun.

c) Ferrocyankalium erzeugt einen weißen, rasch sich bläuenden Niederschlag, Ferricyankalium einen tiefblauen Niederschlag von Turnbull's Blau (vgl. bezüglich der Formeln etc. bei Ferro- und Ferricyanwasserstoff); Rhodankalium gibt keine Reaktion.

d) Durch Erwärmen mit Salpetersäure werden die Eisenoxydulsalze (unter Uebergang von $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ in $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$) zu Oxydsalzen oxydiert:



Ebenso können wir durch Chlorwasser $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ in $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ überführen.

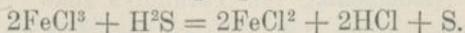
e) Auf Kohle mit kohlen. Natrium geglüht liefern die Eisenoxydul- und Eisenoxydverbindungen ungeschmolzenes, schwarzes Eisen. — Geben bei Reduktion im Kohlenstäbchen¹⁾ metallglänzende duktile magnetische Flitterchen. Mit Salpetersäure und etwas Salzsäure betropft geben diese beim Erwärmen einen gelben Fleck, der durch Ferrocyankalium blaue Färbung annimmt. — Die Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme gelb bis dunkelrot gefärbt; doch wird sie beim Erkalten heller bis farblos. Die Reduktionsperle ist grün bis farblos.

2. Eisenoxydsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd sowie Ammoniak fällen voluminöses rotbraunes Hydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})^3$, in Ammoniak und Ammoniumsalzen unlöslich. (Bezüglich der Gegenwart organischer Körper gilt dasselbe wie für Al und Cr, vgl. pag. 19.)

b) Durch Baryumcarbonat wird Eisenhydroxyd gefällt. (Vgl. Aluminium!)

c) Schwefelwasserstoff reduziert unter Schwefelabscheidung die Oxydlösungen zu Oxydullösungen (unter Uebergang von $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ in $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$):



1) Bezüglich der Reduktionen im Kohlenstäbchen vgl. den Abschnitt „Bunsen'sche Flammenreaktionen“.

Spinelle
 $\text{O}=\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$
 $\text{O}=\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$

$\text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Hangeschriebene Feil.

100 - by 1/2

100 - by 1/2

Mary

Betty

$\text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

2/12/1900 = 8.5

$59 \cdot 1820 = 107380$
 $107380 - 100000 = 7380$
 $7380 \cdot 0.099 = 738$
 $7380 - 738 = 6642$

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

$59 \cdot 1820 = 107380$
 $107380 - 100000 = 7380$
 $7380 \cdot 0.099 = 738$
 $7380 - 738 = 6642$

$107380 - 100000 = 7380$
 $7380 \cdot 0.099 = 738$

$100000 - 107380 = -7380$
 $-7380 \cdot 0.099 = -738$

$100000 - 107380 = -7380$
 $-7380 \cdot 0.099 = -738$

$20 : 18 = 1$
 $40 : 39 = 1$
 $3 : 364 = 1$

$20 \cdot 1820 = 36400$
 $36400 - 18000 = 18400$
 $18400 \cdot 0.099 = 1821.6$

$100 - 40 : 18 = 1$
 1000

$1000 - 40 \cdot 1820 = 1000 - 72800 = -71800$
 $-71800 \cdot 0.099 = -7108.2$

$100000 - 107380 = -7380$
 $-7380 \cdot 0.099 = -738$
 $-7380 - 738 = -8118$

~~Anna Kopf m
Paket abhoff ^{Wasserkocher} 4 1/2 Soll ich sie
auf dem Rücken tragen? Unterjacke
mit Beschriftung, Angeschrieben
Heizung ist aufgesetzt
Medizin höchst wahrscheinlich durch
Gorbrüt
Klein p n d Klindum? Kabinen
waren in.~~

~~Kleiner Kiste drüber
Leipziger Tüts Laden wie mit
evt. Koffer mit Auszug? oder
ander Koffer beschreiben
Küngelholz Bohnen in. Khabarbes
Krieg mit Beschriftung~~

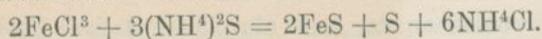
~~Kleiner Kiste drüber
Kleiner Kiste drüber
Kleiner Kiste drüber~~

~~Sosa Frankfurter Hof~~

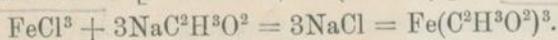
~~Bettvorleger Lehmann Lotte~~

~~Pflanzung abgedruckt~~

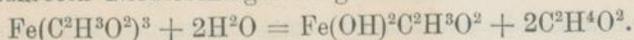
d) Schwefelammonium fällt Eisensulfür, FeS, neben Schwefel:



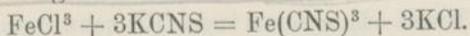
e) Versetzt man eine Eisenchloridlösung mit essigs. Natrium, so färbt sie sich zunächst durch Bildung von essigs. Eisen [Ferriacetat, Fe(C²H³O²)³] dunkelrot:



Beim Kochen der genügend verdünnten Lösung wird durch Hydrolyse (vgl. pag. 7) sämtliches Eisen mit einem Teil der Essigsäure als basisches Salz in Form eines flockigen braunroten Niederschlages ausgeschieden:

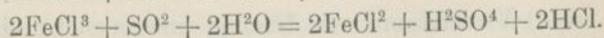
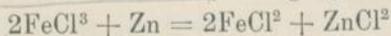


f) Ferrocyankalium fällt Berlinerblau, Ferri-
cyankalium gibt eine dunklere Färbung (man vergl. bei Ferro- und Ferricyanwasserstoff). Rhodankalium erzeugt unter Bildung von Eisenrhodanid in sauren Lösungen eine intensiv blutrote Färbung:



In höchst verdünnten Lösungen ist letztere Färbung blaßrot. Beim Ausschütteln der Lösung mit Aether geht Rhodanid, weil nicht dissoziiert, in den Aether über. (Vgl. auch Kobalt, g!)

g) Eisenoxydsalze werden durch Zink und Salzsäure, sowie durch schweflige Säure zu Oxydulsalzen reduziert (Uebergang von Fe^{···} in Fe^{··!}):



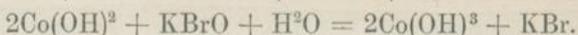
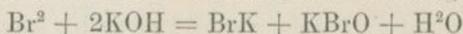
h) Bezüglich des Verhaltens auf Kohle, in der Bunsenflamme sowie in der Phosphorsalzperle siehe bei Eisenoxydul.

3. Kobaltsalze.

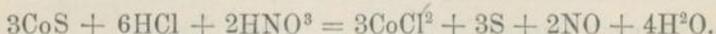
a) Kalium- und Natriumhydroxyd fallen aus Kobaltoxydulsalzlösungen in der Kälte

blaue basische Salze, in der Siedhitze rosenrotes Kobalhydroxydul, $\text{Co}(\text{OH})^2$. Die Niederschläge werden an der Luft (durch Oxydation) bald mißfarbig. Sie sind im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich. Ammon bewirkt teilweise dieselben Niederschläge, sie sind aber im Ueberschuß des Fällungsmittels zu einer rötlichen, durch Oxydation an der Luft sich bräunenden Flüssigkeit löslich (Bildung von Kobaltammoniakionen!). Ammonsalze verhindern die Fällung.

b) Gibt man zu einer Kobaltoxydullösung Kalio- oder Natronlauge und dann Bromwasser oder Chlorkalk und erhitzt zum Sieden, so fällt (unter Ueberführung der Kobalto- in Kobaltionen) braunschwarzes Kobalhydroxyd, unlöslich in einer Mischung von Ammoniak- und Chlorammoniumlösung:

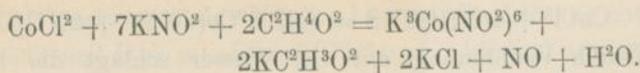


c) Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelkobalt, CoS , im Ueberschuß des Fällungsmittels, in verdünnter Salzsäure unlöslich, in Königswasser löslich zu Kobaltchlorür:



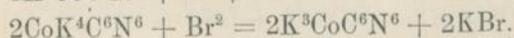
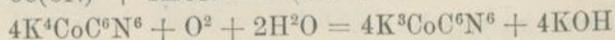
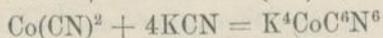
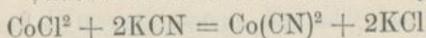
(Kobalt ist in saurer Lösung trotz der Unlöslichkeit des Schwefelkobalts nicht als Sulfid fällbar. Man nimmt an, es löse sich in verdünnten Säuren so langsam, daß es unlöslich erscheint.)

d) Versetzt man die Lösung eines neutralen Kobaltsalzes mit überschüssigem salpetrigs. Kalium und Essigsäure, so entsteht in konzentrierten Lösungen sofort, in verdünnten allmählich ein gelber, krystallinischer Niederschlag von salpetrigs. Kobaltoxyd $\text{Kali Co}(\text{NO}^2)^3 \cdot 3\text{KNO}^2$ (= Kaliumkobaltinitrit $\text{K}^3\text{Co}(\text{NO}^2)^6$). *Handwritten: Kationen's Salz*
Verbindung des komplexen Ions $\text{Co}(\text{NO}^2)^6$ mit 3K):



Es muß wirklich freie Essigsäure vorhanden sein, um salpetrige Säure (zur Oxydation, zur Ueberführung von $\text{Co}^{\cdot\cdot}$ in $\text{Co}^{\cdot\cdot\cdot}$) in Freiheit zu setzen. Freie Salzsäure darf nicht zugegen sein: vorkommenden Falls ist also vor dem Zusatz der Essigsäure essigs. Natrium hinzuzufügen ($\text{NaC}^2\text{H}^3\text{O}^2 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$). — Soll alles Kobalt gefällt werden, und will man bei verdünnten Lösungen überhaupt sicher gehen, so läßt man ca. 24 Stunden (an einem mäßig warmen) Orte stehen.

e) Gibt man zu einer Kobaltoxydullösung Cyankalium, so fällt bräunlichweißes Cyanür, das sich in überschüssigem Cyankalium zu Kobaltcyanür-cyankalium (= Kobaltocyankalium) löst. Kocht man diese Lösung (bei Gegenwart von überschüssigem Cyankalium) oder fügt Bromwasser zu, so entsteht auch bei Gegenwart überschüssiger Alkalilauge Kobalticyankalium, die Kaliumverbindung des komplexen Anions $\text{CoC}^6\text{N}^{6\cdot\cdot\cdot}$, aus der durch Säure kein Kobaltcyanid gefällt wird:



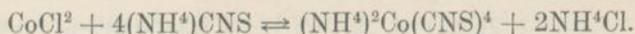
f) Die Lösungen der Kobaltsalze sind rot gefärbt; dies ist die Farbe des Kobaltoions, $\text{Co}^{\cdot\cdot}$. Die nicht ionisierten Salze, z. B. wasserfreies Kobaltchlorür, sind blau. Gibt man deshalb zu einer konzentrierten Lösung von CoCl^2 konzentrierte Salzsäure, so tritt Blaufärbung ein. (Zurückdrängung der Ionisation!)

g) Durch Rhodanamm^{on} entsteht in Kobaltsalzlösungen Ammoniumkobaltorhodanid $(\text{NH}^4)^2$ $[\text{Co}(\text{CNS})^4]$, das mit intensiv blauer Farbe gelöst bleibt:

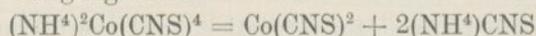
Co CN₂

7, CNS

*erhöht
steigt*



Durch Verdünnung mit viel Wasser schlägt die Farbe unter Zerlegung nach



in rot, die Farbe der Kobaltsalze, um. Schüttelt man aber die blaue Lösung mit Amylalkohol, so färbt sich dieser blau, indem die unzersetzte Verbindung in Lösung geht.

(Sollte die Farbe durch die rote Farbe eventuell gebildeten Eisenrhodanids (vgl. pag. 25) beeinträchtigt oder verdeckt sein, so schüttele man mit etwas Soda-lösung, wodurch Eisenrhodanid zersetzt wird, aber nicht das Kobaltsalz; die blaue Färbung wird dann zum Vorschein kommen. — Bezüglich des Grundes der Blaufärbung vgl. oben f!)

h) Auf Kohle mit kohlen. Natrium geglüht hinterlassen die Kobaltverbindungen dunkle ungeschmolzene Massen (Metall). Geben bei Reduktion im Kohlenstäbchen duktile, weiße, glänzende und magnetische Metallfitterchen, die sich in Salpetersäure mit roter Farbe lösen. — Sie färben die Phosphorsalzperle sowohl in der Oxydations- als Reduktionsflamme intensiv blau.

4. Nickelsalze.

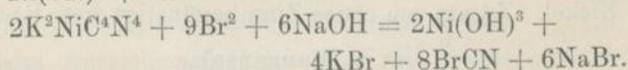
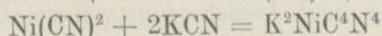
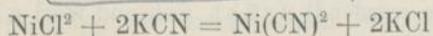
a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen hellgrünes Nickelhydroxydul, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich. Ammon in geringer Menge fällt teilweise grünes Hydroxydul, im Ueberschuß des Ammons mit blauer Farbe löslich; es entstehen Verbindungen komplexer Nickelammoniakationen. Bei Gegenwart von Ammonsalzen tritt überhaupt keine Fällung ein.

b) Versetzt man eine Nickeloxydulsalzlösung mit Alkali und Brom oder mit Chlorkalk und erhitzt, so wird unter Ueberführung von Ni^{2+} in Ni^{3+} schwarzes Hydroxyd gefällt, in einer Mischung von Ammoniak und Chlorammoniumlösung löslich. Vgl. Kobalt, b.

c) Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel, NiS , in überschüssigem Schwefelammonium (besonders bei Gegenwart von Ammoniak) etwas mit brauner Farbe löslich. Diese Lösung von Schwefelnickel in Schwefelammonium zersetzt sich beim Kochen, besonders nach Zusatz von etwas Essigsäure, unter Abscheidung des gelösten Nickelsulfürs. — Gegen Säuren verhält sich Schwefelnickel wie Schwefelkobalt.

d) Durch salpetrigs. Kalium werden Nickelsalze unter den bei Kobalt angeführten Bedingungen nicht gefällt.

e) Cyankalium fällt grünes, im Ueberschusse zu $K^2NiC^4N^4$ lösliches Cyanür; gibt man zur Lösung Bromwasser und Alkali, so fällt schwarzes Oxidhydrat (Unterschied von Kobalt!):



f) Versetzt man eine neutrale oder ammoniakalische Nickelsalzlösung mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim, so entsteht ein scharlachroter, in Wasser unlöslicher Niederschlag. (Das Dimethylglyoxim (= Diacetyldioxim) ist $CH^3 \cdot C(NO)H \cdot C(NO)H \cdot CH^3$; das Nickelsalz hat die Formel $NiC_8H_{14}N_4O_4$, resp. $Ni(CH^3)_2C^2(NO)^2 + (CH^3)_2C^2(NO)H^2$.) Kobaltsalze werden nicht gefällt.

g) Gibt man zu einer Nickelsalzlösung etwas Chlorammonium, dann Ammoniak im Ueberschuß, weiter einige ccm einer 10%igen Dicyandiamidinsulfatlösung und nun Kalilauge bis zum Verschwinden der blauen Färbung, so entsteht sofort oder doch nach kurzer Zeit ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Man nehme nicht zu wenig Ammoniak und genügend Dicyandiamidinsulfatlösung. (Dicyandiamidin,

$C^2H^6N^4O$, ist Guanylharnstoff $HN = \overset{NH^2}{C} - NH \cdot CO \cdot NH^2$; das Nickelsalz hat die Formel $Ni(C^2H^5N^4O)^2 + 2H^2O$.)

h) Auf Kohle geglüht (mit Na^2CO^3) liefern die Salze dunkle ungeschmolzene Massen (Metall). Bei Reduktion im Kohlenstäbchen verhalten sich die Nickelsalze wie die Kobaltsalze; die Lösung der Flitter in Salpetersäure ist grün. — Die Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme rötlich bis braunrot, beim Erkalten gelb bis gelbrot. Die Reduktionsperle gleicht bei Anwendung von Phosphorsalz der Oxydationsperle. Die Boraxperle dagegen (in der Oxydationsflamme heiß rötlich, beim Erkalten blasser werdend) trübt sich und wird grau in der Reduktionsflamme durch Ausscheidung von metallischem Nickel. Zusatz von etwas Zinn begünstigt diese Reduktion.

5. Mangansalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Ammon (letzteres teilweise, vgl. bei Magnesium pag. 17) fällen weißes, im Ueberschuß der Fällungsmittel unlösliches Manganhydroxydul, $Mn(OH)^2$, das sich aber an der Luft unter Bildung von Hydroxyd, $Mn(OH)^3$, rasch bräunt. — Die ammoniakalischen Lösungen des Manganhydroxyduls färben sich bei Luftzutritt braun und scheiden braunes Hydroxyd (MnO^3H^3) ab.

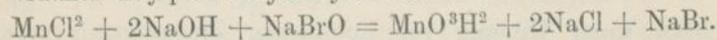
Die Oxydation resp. Fällung wird durch Wasserstoffsuperoxyd zur vollständigen gemacht.

b) Mangansalze werden durch Kalium- und Natriumcarbonat als weißes Carbonat gefällt, nicht aber durch aufgeschlämmtes Baryumcarbonat.

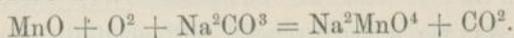
c) Mangansalze werden nicht gefällt beim Kochen der mit Natriumacetat versetzten Lösung (vergl. Eisenoxyd, e).

d) Schwefelammonium fällt fleischrotes, wasserhaltiges Schwefelmangan, MnS, in Essigsäure und Salzsäure leicht löslich. (Zuweilen geht das fleischrote, wasserhaltige in grünes, wasserfreies Sulfür über.) Das Schwefelmangan oxydiert sich leicht an der Luft und färbt sich dunkelbraun.

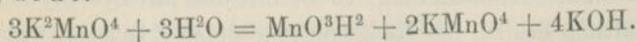
e) Gibt man zu einer Manganlösung Alkali und Bromwasser oder Chlorkalk und kocht, so fällt braunes Hyperoxydhydrat:



f) Schmilzt man eine Manganverbindung mit Soda und Salpeter auf Platinblech, so erhält man eine grüne, mangans. Alkali (= Kaliummanganat, die Verbindung des zweiwertigen Manganations $\text{MnO}^{4'}$) enthaltende Schmelze:



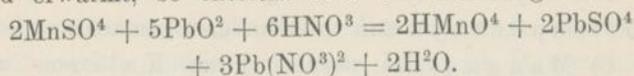
Beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser entsteht daraus übermangansaures Kalium (= Kaliumpermanganat, Verbindung des einwertigen Permanganations $\text{MnO}^{4''}$) und unlösliches, braunes Manganhyperoxydhydrat:



Ersteres geht mit roter Farbe in Lösung.

g) Gibt man zur Lösung eines Mangansalzes konz. Salpetersäure und überschüssiges Bleisuperoxyd

und erwärmt, so entsteht rote Uebermangansäure:

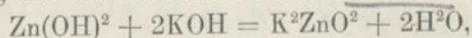


Die Färbung tritt besonders hervor, wenn das überschüssige Bleisuperoxyd sich abgesetzt hat.

h) Auf Kohle liefern die Manganverbindungen beim Glühen mit kohlen. Natrium dunkle, ungeschmolzene Massen (Metall). Sie färben die Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme violett (Oxydsalz); die Reduktionsperle ist farblos (Oxydulsalz).

6. Zinksalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd, wie Ammoniak bewirken einen weißen Niederschlag von Zinkhydroxyd, Zn(OH)^2 , im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich, z. B. zu K^2ZnO^2 , der Kaliumverbindung des Zinkatanions ZnO^{2-} , Kaliumzinkat:

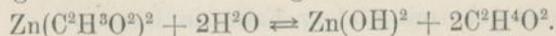


bezw. unter Bildung von komplexen Zinkammoniakverbindungen.

Diese Lösungen reagieren alkalisch; mit Schwefelwasserstoff liefern sie Schwefelzink.

b) Zinksalze werden durch Natrium- und Kaliumcarbonat als basisches Carbonat weiß gefällt. Ammoncarbonat fällt ebenfalls, doch löst sich der Niederschlag im Ueberschusse in der Kälte auf. Baryumcarbonat fällt nicht.

c) Zinksalze werden durch Kochen mit Natriumacetatlösung nicht gefällt. Entsteht, wie häufig, ein schwacher Niederschlag, so beruht dies auf hydrolytischer Spaltung des bei der Reaktion gebildeten Zinkacetates:



Diese Fällung kann also durch Zusatz weniger Tropfen Essigsäure vermieden werden.

d) Schwefelammonium fällt weißes Schwefelzink, ZnS , in Salzsäure leicht löslich, in Essigsäure unlöslich.

e) Zinksalze, mit kohlen. Natrium auf Kohle der Reduktionsflamme ausgesetzt, liefern einen in der Hitze gelben, beim Erkalten weiß werdenden Beschlag (Oxyd). Der Metallbeschlag nach Bunsen ist schwarz mit braunem Anflug; Oxydbeschlag weiß, ebenso Jodid- und Sulfidbeschlag. — Befeuchtet man das Zinkoxyd mit Kobaltsolution und glüht nochmals, so erhält man die zeisiggrüne Verbindung von CoO mit ZnO (Rinmanns Grün).

FÜNFTE GRUPPE.

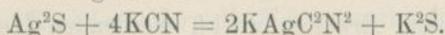
Silber-, Blei-, Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd-, Wismut-, Kupfer- und Cadmiumsalze (mit den Ionen Ag^+ , Pb^{++} , Hg^+ , Hg^{++} , Bi^{+++} , Cu^{++} und Cd^{++}) werden durch Schwefelwasserstoff sowohl aus saurer, als neutraler und alkalischer Lösung gefällt. Die Sulfide sind in verdünnten Säuren und in Alkalisulfiden unlöslich (vgl. wegen der letzteren jedoch bei Kupfer und Quecksilber). — Sie sind in 2 Gruppen getrennt durch ihr Verhalten zu Salzsäure: die Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalze werden durch diese gefällt, die anderen nicht.

1. Silbersalze.

a) Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd und Ammon fallen graubraunes Silberoxyd, Ag_2O , nur im Ueberschuß des Ammoniaks löslich infolge Bildung komplexer Silberammoniakationen $Ag(NH_3)_2^+$.

b) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelsilber,

Ag^2S , in verdünnten Säuren und Schwefelalkalien unlöslich. Kochende Salpetersäure löst es zu salpeters. Silber, AgNO^3 . Schwefelsilber ist auch in Cyankalium löslich zu Kaliumsilbereyanid, der Verbindung des komplexen Anions $\text{AgC}^2\text{N}^{2'}$:



c) Salzsäure fällt weißes, käsiges Chlorsilber, AgCl , in Salpetersäure unlöslich. Am Licht wird es (unter Abgabe einer geringen Menge Chlors) violett, dann schwarz. In Ammoniak löst es sich leicht infolge der Bildung eines komplexen Silberammoniakkkations; aus dieser Lösung wird es durch Salpetersäure wieder gefällt: unter Bildung von Ammoniumnitrat entsteht das Chlorid des Silberions.

Auch in Cyankalium ist das Chlorsilber löslich: $\text{AgCl} + 2\text{KCN} = \text{KAgC}^2\text{N}^2 + \text{KCl}$.

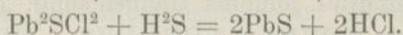
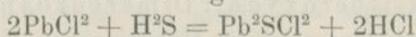
d) Wird eine Silberverbindung mit kohlen. Natrium auf Kohle geglüht, so erhält man ein weißes duktiles Silberkorn, gewöhnlich ohne Beschlag. Zuweilen entsteht hierbei ein geringer rotbrauner Oxydbeschlag. Die Reduktion gelingt leicht im Kohlenstäbchen; die salpeters. Lösung des Kornes liefert mit Salzsäure Chlorsilber.

2. Bleisalze.

a) Kalium-, Natriumhydroxyd und Ammon fallen weißes Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})^2$ (mit etwas basischem Salz gemengt), in Ammon unlöslich, in überschüssigem Kalium- und Natriumhydroxyd in der Kälte löslich als K^2PbO^2 und Na^2PbO^2 (als K- oder Na-Verbindung des Anions $\text{PbO}^{2'}$).

b) Natriumcarbonat fällt neutrales, in der Siedehitze basisches Carbonat, im Ueberschusse des Fällungsmittels etwas löslich.

c) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelblei, PbS , in verdünnten Säuren und in Schwefelalkalien unlöslich. Kochende Salpetersäure löst zu salpeters. Blei, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; rauchende Salpetersäure oxydiert beim Kochen zu schwefels. Salz, PbSO_4 , das in Salpetersäure fast unlöslich ist. — Leitet man allmählich Schwefelwasserstoff in eine verdünnte, salzsäurehaltige Bleilösung, so entsteht oft zuerst zinnoberrotes Sulfochlorid, Pb^2SCl^2 oder $\text{S} \begin{matrix} \text{PbCl} \\ \text{PbCl} \end{matrix}$, das aber durch weitem Schwefelwasserstoff in schwarzes Schwefelblei übergeführt wird:



d) Salzsäure fällt aus konzentrierten Bleilösungen weißes, krystallinisches Chlorblei, PbCl_2 , in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, in Ammoniak unlöslich. — Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorbleis mit einer Lösung von rotem chroms. (dichroms.) Kalium, $\text{K}^2\text{Cr}_2\text{O}_7$, so erhält man einen gelben Niederschlag von chroms. Blei, PbCrO_4 (unter Uebergang des Dichromations $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in das Chromation CrO_4^{2-}): $2\text{PbCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{PbCrO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{HCl}$. Auch durch Schwefelsäure wird das Blei hier gefällt.

e) Schwefelsäure fällt aus Bleilösungen weißes, in Wasser und Säuren schwerlösliches schwefels. Blei, PbSO_4 . Dasselbe ist in neutralem weinsäurem Ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, bei Gegenwart von freiem Ammoniak leicht löslich (unter Bildung komplexer Ionen).

f) Mit Soda auf Kohle geglüht, liefern die Bleiverbindungen ein duktiles, weißes Metallkorn nebst gelbem Beschlag von Bleioxyd. Die Reduktion läßt sich auch im Kohlenstäbchen ausführen.

— Metallbeschlag schwarz, matt oder spiegelnd. Oxydbeschlag hell ockergelb; Jodidbeschlag eigelb bis citronengelb, vorübergehend verblasbar mit NH^3 ; Sulfidbeschlag geht durch Braunrot in Schwarz über, verschwindet durch Schwefelammonium nicht.

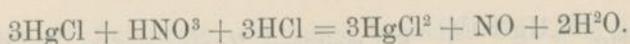
3. Quecksilberoxydsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen schwarzes Quecksilberoxydul, Hg^2O , im Ueberschuß unlöslich. Ammoniak liefert ebenfalls schwarze im Ueberschuß unlösliche Niederschläge, aber nicht von Oxydul, sondern von stickstoffhaltigen Verbindungen z. B. bei salpeters. Quecksilberoxydul: Dimercuroammoniumnitrat (Mercurius solubilis Hahnemanni), $\text{NH}^2\text{Hg}^2\text{NO}^3$:

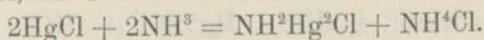
$$2\text{Hg}(\text{NO}^3) + 2\text{NH}^3 = \text{NH}^2\text{Hg}^2\text{NO}^3 + \text{NH}^4\text{NO}^3.$$

b) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen einen schwarzen Niederschlag, ein Gemenge von Quecksilbersulfid, HgS , und Quecksilber (also nicht Quecksilbersulfür, Hg^3S). Beim Kochen dieses Niederschlags mit starker Salpetersäure entsteht die weiße, in Salpetersäure unlösliche Verbindung von Quecksilbersulfid mit salpeters. Quecksilberoxyd, $\text{Hg}^3\text{S}^2(\text{NO}^3)^2$ ($= \text{Hg} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{S}^-\text{HgNO}^3 \\ \text{S}_-\text{HgNO}^3 \end{smallmatrix} \right\rangle$), während das Filtrat salpeters. Quecksilberoxyd enthält. — Durch Mehrfachschwefelammonium wird das Gemenge, infolge der Umsetzung des Quecksilbers mit denselben, in Quecksilbersulfid verwandelt, ebenso durch Mehrfachschwefelnatrium (oder -kalium). — In Königswasser ist der Niederschlag löslich.

c) Salzsäure fällt weißes, pulveriges Quecksilberchlorür, HgCl , in kalter Salzsäure oder Salpetersäure unlöslich, in Königswasser leicht löslich zu Quecksilberchlorid, HgCl^2 :



Ammoniak verwandelt das Quecksilberchlorür in schwarzes Dimercuroammoniumchlorid, $\text{NH}^2\text{Hg}^2\text{Cl}$, im Ueberschuß unlöslich:

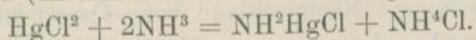


d) Auf Kupferblech erzeugen Quecksilberoxydulsalze einen Fleck von metallischem Quecksilber, der beim Reiben silberweiß wird, beim Glühen dagegen verschwindet.

e) Metallbeschlag mäusegrau, unzusammenhängend. Will man Quecksilbersalze reduzieren, so mischt man in einem Glühröhrchen mit trockener Soda, überdeckt mit Soda und erhitzt; es setzen sich an den kalten Stellen Quecksilberkügelchen an. Bringt man etwas Jod in die Nähe des erkalteten Anflugs, so erhält man den carminroten Jodidbeschlag, mit NH^3 vorübergehend verblasbar. Sulfidbeschlag schwarz, durch $(\text{NH}^4)^2\text{S}$ nicht verschwindend. — Quecksilberchlorür läßt sich unzersetzt verflüchtigen.

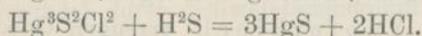
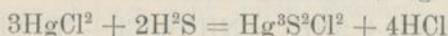
4. Quecksilberoxydsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd bewirken zuerst braunrote Niederschläge von basischen Salzen, dann bei weiterem Zusatz gelbe Niederschläge von Quecksilberoxyd, HgO . (Quecksilbercyanid gibt, da nicht dissoziiert in wässriger Lösung, keinen Niederschlag.) Ammoniak fällt weiße Niederschläge, z. B. in Quecksilberchloridlösung: Mercuriammoniumchlorid (unsmelzbarer weißer Präzipitat), NH^2HgCl :



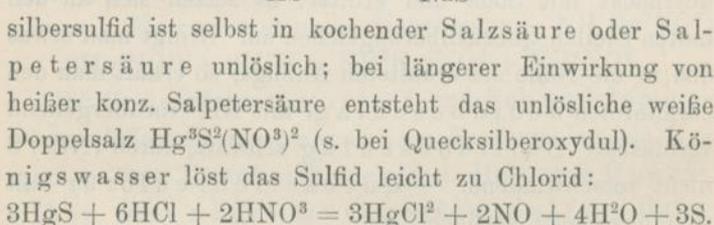
b) Schwefelwasserstoff, ebenso Schwefelammonium bewirken zuerst weiße Niederschläge: Doppelsalze, z. B. $\text{Hg}^3\text{S}^2\text{Cl}^2 (= \text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{S.HgCl} \\ \text{S.HgCl} \end{smallmatrix})$, $\text{Hg}^3\text{S}^2(\text{NO}^3)^2$

(= $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{HgNO}^3 \\ \text{S} \cdot \text{HgNO}^3 \end{smallmatrix}$). Bei weiterem Zusatz werden die Niederschläge gelb, braun und gehen schließlich völlig in schwarzes Quecksilbersulfid, HgS , über:



Schwefelammonium löst Quecksilbersulfid nicht; zuweilen geht es beim Behandeln damit in die rote Verbindung (Zinnober) über. Schwefelkalium und Schwefelnatrium (besonders bei Gegenwart der Alkalihydrate) lösen das Sulfid; es entstehen dabei die Salze

(des Anions $\text{HgS}^{2''}$) $\begin{smallmatrix} \text{KS} \\ \text{KS} \end{smallmatrix} \text{Hg}$ und $\begin{smallmatrix} \text{NaS} \\ \text{NaS} \end{smallmatrix} \text{Hg}$. — Das Quecksilbersulfid ist selbst in kochender Salzsäure oder Salpetersäure unlöslich; bei längerer Einwirkung von heißer konz. Salpetersäure entsteht das unlösliche weiße Doppelsalz $\text{Hg}^3\text{S}^2(\text{NO}^3)^2$ (s. bei Quecksilberoxydul). Königswasser löst das Sulfid leicht zu Chlorid:



c) Salzsäure fällt die Quecksilberoxydlösungen nicht.

d) Jodkalium fällt scharlachrotes Quecksilberjodid, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich (zu K^2HgJ^4 , der Kaliumverbindung des Anions $\text{HgJ}^{4''}$).

e) Zu Kupfer verhalten sich die Quecksilberoxydsalze wie die Oxydulsalze.

f) Quecksilberchlorid oder Quecksilberoxydsalze bei Gegenwart von HCl geben mit Zinnchlorür einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür oder einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber (vgl. bei Zinnoxidul).

g) Im Glühröhrchen sublimieren die Quecksilberoxydsalze teilweise unzersetzt, z. B. HgCl^2 , teilweise

*hier
Reaktion*

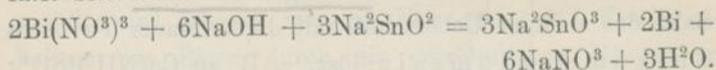
früher

liefern sie Sublimate, die durch basisches Salz gelb gefärbt sind. Bedeckt man die weißen (und die gelben) Sublimate mit trockenem kohlen. Natrium und erhitzt nochmals, so entsteht zunächst rotes Quecksilberoxyd, das bei stärkerem Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt. Bezüglich des Jodid- und Sulfidbeschlages vgl. Quecksilberoxydul.

5. Wismutsalze.

a) Alkalien und Ammoniak fällen aus Wismutlösungen weißes Wismuthydroxyd, Bi-OH , im Ueberschuß der Fällungsmittel unlöslich.

b) Gibt man zur Lösung des Wismutsalzes eine Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge, so fällt schwarzes Wismutmetall:



c) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen braunschwarzes Schwefelwismut, Bi_2S_3 , in verdünnten Säuren und in Schwefelammonium unlöslich. Kochende Salpetersäure löst zu $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

d) Durch Wasser werden die neutralen Wismutsalze in sich abscheidendes, weißes basisches Salz und freie Säure zerlegt. BiCl_3 liefert dabei BiOCl ; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ zuerst BiO-NO_3 , schließlich, besonders beim Erwärmen, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH-NO}_3$. Am empfindlichsten ist die Reaktion bei BiCl_3 .

Weinsäure verhindert diese Reaktion nicht. (Vgl. bezüglich dieser Hydrolyse pag. 7!)

e) Mit Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme liefern die Wismutverbindungen spröde Körner von Wismut und gelben Beschlag (Oxyd, Bi_2O_3). — Reduktionsbeschlag schwarz, matt oder spiegelnd; Oxydbeschlag gelblich, wird mit Zinn-

Wismut

Wismut beschlag

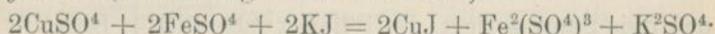
chlorür und Natronlauge schwarz; Jodidbeschlag bläulichbraun mit rotem Anflug, mit NH^3 morgenrot bis eigelb, trocken geblasen kastanienbraun; Sulfidbeschlag umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug, durch Schwefelammonium nicht verschwindend.

6. Kupfersalze.

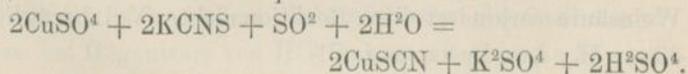
a) Kalium- und Natriumhydroxyd fallen aus Kupferoxydlösungen blaues, voluminöses Kupferhydroxyd, $\text{Cu}(\text{OH})^2$, im Ueberschuß (bei Abwesenheit organischer Substanzen!) unlöslich, in Ammoniak leicht löslich (Bildung komplexer Verbindungen!). Beim Kochen mit überschüssigem Alkali wird der Niederschlag unter Wasserabgabe schwarz.

b) Ammoniak fällt zuerst grünlichblaues basisches Salz, das sich im Ueberschuß mit dunkelblauer Farbe zu Cuprammoniumsalz löst, z. B. zu $\text{Cu}(\text{NH}^3)^4\text{SO}^4$; $\text{Cu}(\text{NH}^3)^4(\text{NO}^3)^2$, Verbindungen des komplexen Cupriammoniakkations $\text{Cu}(\text{NH}^3)^4$. Stärker saure Lösungen werden durch Ammoniak überhaupt nicht gefällt.

c) Jodkalium fällt aus einer mit Ferrosulfat versetzten Kupferoxydsalzlösung weißes Kupferjodür (Verbindung des Kations Cu^+):

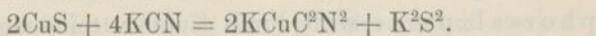


d) Gibt man zur Lösung des Kupferoxydsalzes Rhodankalium und fügt schweflige Säure zu, so fällt weißes Kupferrhodanür:



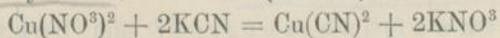
e) Versetzt man eine Kupferoxydsalzlösung mit Weinsäure und Alkali, so erhält man (unter Bildung eines komplexen Ions) eine dunkelblaue Lösung (Fehlingsche Lösung); gibt man hiezu etwas Traubenzucker und erwärmt, so fällt rotes Kupferoxydul.

f) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Kupfersulfid, CuS , in verdünnten Säuren, Schwefelnatrium und Schwefelkalium unlöslich. Schwefelammonium (besonders gelbes) löst es spurenweise. — Kochende Salpetersäure löst zu $\text{Cu}(\text{NO}^3)^2$. — In KCN ist Schwefelkupfer löslich als Kaliumsalz der Cuprocyanwasserstoffsäure, resp. K-Verbindung des komplexen Ions $\text{CuC}^2\text{N}^{2'}$:



Aus der Lösung dieses Salzes wird Kupfer noch durch Schwefelwasserstoff gefällt. Bei Anwendung von mehr Cyankalium entstehen Verbindungen $\text{K}^2\text{CuC}^3\text{N}^3$, resp. $\text{K}^3\text{CuC}^4\text{N}^4$ (der komplexen Ionen $\text{CuC}^3\text{N}^{3''}$ und $\text{CuC}^4\text{N}^{4''''}$), aus denen Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt wird (ebenso wie aus Ferrocyan- und Ferricyankalium das Eisen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht gefällt werden kann).

g) Versetzt man eine neutrale oder ammoniakalische Lösung eines Kupfersalzes mit überschüssigem Cyankalium, so erhält man eine farblose Lösung von Kaliumcuprocyanid, KCuC^2N^2 (s. oben):



h) Ferrocyanalkalium gibt rotbraunen Niederschlag von Kupferferrocyanid, $\text{Cu}^2\text{FeC}^6\text{N}^6$; sehr verdünnte Kupferlösungen zeigen wenigstens noch rötliche Färbung.

i) Die Farbe des Kupferions (Cu^{++}) ist blau, deshalb sind verdünnte Salzlösungen gleichfalls blau gefärbt. Wasserfreies CuCl^2 ist gelb, wasserfreies CuSO^4 weiß. Verdünnte Lösungen von CuCl^2 sind blau, konzentrierte Lösungen grün (Mischfarbe!). Mischt man Kupfersulfatlösung mit einer konzentrierten Chlor-

natriumlösung, so schlägt infolge der Bildung von Kupferchloridmolekulan die blaue Farbe in Grün um.

k) Auf Kohle mit Soda in der Reduktionsflamme geglüht, liefern Kupferverbindungen kupferrote Metallflitter oder Körner. Die Reduktion gelingt leicht im Kohlenstäbchen. Die Flitter sind in Salpetersäure leicht löslich; die blaue Lösung gibt mit Ferrocyankalium braunroten Niederschlag. — Die Phosphorsalzperle wird durch Kupferverbindungen in der Oxydationsperle blaugrün gefärbt; erhitzt man diese Perle in der Reduktionsflamme, so wird sie rotbraun und undurchsichtig von abgeschiedenem Metall. Zusatz von etwas Zinn befördert diese Reduktion.

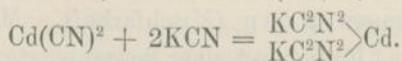
7. Cadmiumsalze.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd fällen weißes Hydroxyd, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, im Ueberschuß unlöslich.

b) Ammoniak fällt weißes Hydroxyd; im Ueberschuß löst es sich aber zu farblosen Ammoniakdoppelsalzen, die denen des Kupfers analog sind, Verbindungen des komplexen Kations $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

c) Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen rein gelbes Schwefelcadmium, CdS , in verdünnten Säuren, alkalischen Sulfiden und in Cyankalium unlöslich. Kochende Salpetersäure löst zu $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

d) Gibt man zu einer neutralen oder ammoniakalischen Lösung eines Cadmiumsalzes überschüssiges Cyankalium, so entsteht eine farblose Lösung von Kaliumcadmiumcyanid, $\text{K}_2\text{CdC}_4\text{N}_4$:



Aus dieser Lösung wird durch Schwefelwasserstoff gelbes Cadmiumsulfid gefällt.

(Das Cyanid ist die K-Verbindung des Anions $\text{CdC}^4\text{N}^{4-}$; dies dissoziiert Cd-Ionen ab, so daß — im Gegensatz zu Kupfer (s. o.) — das Cd gefällt wird.)

e) Mit Soda gemengt in der Reduktionsflamme auf Kohle geglüht, liefern die Cadmiumverbindungen einen gelben bis braunen Beschlag von Cadmiumoxyd (ohne Metallkorn). Metallbeschlag schwarz mit starkem braunem Anflug; Oxydbeschlag braunschwarz, durch Braun in einen weißen Anflug übergehend, mit AgNO^3 und NH^3 blauschwarz werdend; Jodidbeschlag weiß; Sulfidbeschlag citronengelb, durch $(\text{NH}^4)^2\text{S}$ nicht verschwindend.

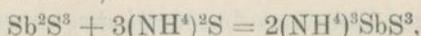
SECHSTE GRUPPE.

Antimon-, Zinn- und Arsenverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung als Sulfide gefällt; die Sulfide sind in alkalischen Sulfiden zu Sulfosalzen löslich. Es sind nämlich SnS^2 , As^2S^3 , As^2S^5 , Sb^2S^3 , Sb^2S^5 Sulfosäuren, die sich mit den Sulfobasen, z. B. Schwefelammonium, zu Sulfosalzen vereinigen. (Wir haben bei Zinn-, Antimon- und Arsenverbindungen anzunehmen Kationen: $\text{Sn}^{\cdot\cdot}$, $\text{Sn}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$; $\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}$, $\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$; $\text{As}^{\cdot\cdot\cdot}$, $\text{As}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$; dann Anionen SnO^{2-} , SnO^{3-} , SnS^{3-} ; SbO^{3-} , SbO^{4-} , SbS^{3-} , SbS^{4-} ; AsO^{2-} und AsO^{3-} , AsO^{4-} , AsS^{3-} , AsS^{4-} . Die Sulfosalze sind Verbindungen der S-haltigen Anionen mit Metallion.) — Das Verhalten der Metalle beim Erhitzen mit Salpetersäure, die Bildung von Oxyden, ist bei „Lösung der Metalle und Legierungen“ besprochen. Zinn löst sich in Salzsäure; Antimon wird am besten in Königswasser gelöst.

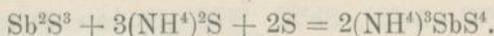
1. Antimonverbindungen.

a) Alkalien und Ammoniak fällen aus Antimonoxysalzen weißes Hydroxyd, $\text{SbO}\cdot\text{OH}$, im Ueberschuß des Kalium- und Natriumhydroxydes (zu KSbO^2 und NaSbO^2 , den Verbindungen des Anions $\text{SbO}^{2'}$) löslich, nicht aber in Ammoniak; beim Kochen in der Flüssigkeit geht das Hydroxyd in das Oxyd, Sb^2O^3 , über.

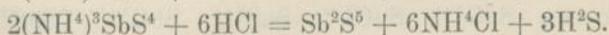
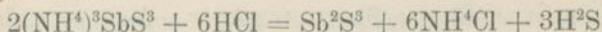
b) Schwefelwasserstoff fällt aus Antimonoxylösungen orangerotes Antimonsulfür, Sb^2S^3 , in verdünnten Säuren unlöslich, löslich in konz. Salzsäure (ohne Schwefelabscheidung), in Schwefelammonium und den Alkalisulfiden, unlöslich in kohlen. Ammon. — Bei der Lösung in farblosem Schwefelammonium entsteht Ammoniumsulfantimonit, $(\text{NH}^4)^3\text{SbS}^3$ (die Verbindung des Anions $\text{SbS}^{3''}$):



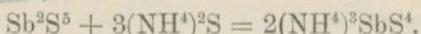
bei Anwendung von gelbem (Mehrfach-)Schwefelammonium Ammoniumsulfantimoniat, $(\text{NH}^4)^3\text{SbS}^4$ (die Verbindung des Anions $\text{SbS}^{4''}$):



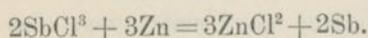
Aus der Lösung des Sulfantimonites fällt Salzsäure wieder Sb^2S^3 , aus der des Sulfantimoniates dagegen Sb^2S^5 :



c) Aus Antimonsäurelösungen fällt Schwefelwasserstoff orangerotes Antimonsulfid, Sb^2S^5 , in verdünnten Säuren und kohlen. Ammon unlöslich, löslich in konz. Salzsäure zu SbCl^3 (unter Schwefelabscheidung), in Schwefelalkalien und Schwefelammonium (zu Sulfantimoniat):



d) Zink scheidet aus Antimonlösungen metallisches Antimon als schwarzes Pulver ab. Nimmt man die Fällung mit einem Tropfen der Lösung und etwas Zink auf einem Platinblech vor, so erhält man einen am Platin haftenden schwarzen Fleck von Antimon;



e) Bringt man in einen Kolben, in dem aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt wird¹⁾,

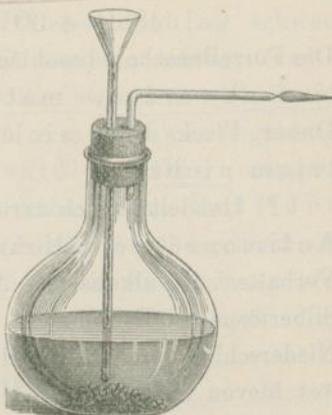
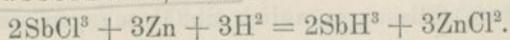
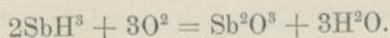


Fig. 1.

einige Tropfen einer antimonhaltigen Lösung, so entweicht mit dem Wasserstoff Antimonwasserstoff, SbH³:



Entzündet man das entweichende Gas, so verbrennt es mit bläulichgrüner Flamme zu Antimonoxyd und Wasser:



Kühlt man die Flamme dagegen durch Hineinhalten eines kalten Körpers (einer Porzellanschale) ab, so

1) Der Kolben sei mit doppeldurchbohrtem Korke oder Kautschukpfropf, Trichterröhre zum Einfüllen der Flüssigkeit und einfach gebogenem Gasableitungsrohr mit ausgezogener Spitze versehen (vgl. Abb. Fig. 1). Man entwickelt zuerst aus Zink und Schwefelsäure Wasserstoff, bis man ohne Gefahr der Explosion das ausströmende Gas entzünden kann: nun erst gebe man durch das Trichterrohr die Antimonlösung zu! (Ob alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, erkennt man daran, daß ein mit dem ausströmenden Gase gefülltes Reagirrohr, rasch mit dem Daumen verschlossen und mit der Mündung einer Flamme genähert, nicht mehr Verpuffung, sondern ein ruhiges Abbrennen des Gases zeigt.)

findet nur unvollständige Verbrennung zu Wasser und Antimon statt:



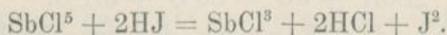
Die Porzellanschale beschlägt sich infolge dessen mit einem tiefschwarzen, matten Fleck von Antimon. Dieser Fleck löst sich in unterchlorigs. Natrium nicht.

f) Handelt es sich darum, Antimonoxyd neben Antimonsäure nachzuweisen, so benutzt man das Verhalten der alkalischen Antimonoxylösung (vgl. a) zu Silberlösung. Es entsteht bei gelindem Erwärmen ein Niederschlag von Silberoxyd (Ag^2O) und Silber; Ammon löst hievon nur das Oxyd:

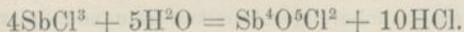
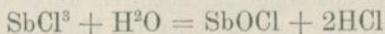


Behandelt man deshalb den entstandenen Niederschlag (nach dem Auswaschen) mit NH^3 , so muß Silber ungelöst bleiben, falls ursprünglich Sb^2O^3 zugegen war.

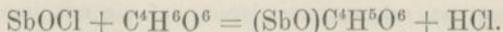
Umgekehrt kann man Antimonsäure neben Antimonoxyd durch Kochen der Lösung mit Salzsäure und Jodkalium nachweisen; es erfolgt dann Abscheidung von Jod:



g) Durch Wasser werden die Antimonsalze hydrolytisch (vgl. pag. 7) unter Abscheidung von weißem basischem Salz, z. B. SbOCl und $\text{Sb}^4\text{O}^6\text{Cl}^2$ zerlegt:



Weinsäure verhindert diese Fällung, da sie den Niederschlag löst (unter Bildung einer komplexen Verbindung):



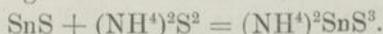
h) Mit Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, liefern Antimonverbindungen ge-

schmolzenes weißes, sprödes Antimon mit weißem Beschlag von Oxyd (der teilweise als weißer Rauch aufsteigt). — Reduktionsbeschlag schwarz, bald matt, bald spiegelnd, mit braunem Anflug; Oxydbeschlag weiß, gibt mit völlig neutralem salpeters. Silber befeuchtet und mit Ammoniak angeblasen einen schwarzen Fleck; Jodidbeschlag orangerot durch gelb, vorübergehend verhauchbar; Sulfidbeschlag orangerot, durch $(\text{NH}^4)^2\text{S}$ vorübergehend verschwindend. Im Kohlenstäbchen mit Soda sprödes, weißes Metallkorn.

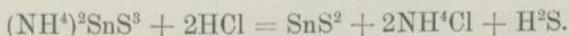
2. Zinnoxidverbindungen.

a) Kalium- und Natriumhydroxyd, sowie Ammon fallen weißes Zinnhydroxydul, $\text{Sn}(\text{OH})^2$, im Ueberschusse der beiden ersten in der Kälte löslich (Bildung von Verbindungen des Anions SnO^{2-}), in Ammon unlöslich. Beim Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von KOH oder NaOH geht es in schwarzes Zinnoxidul (SnO) über.

b) Schwefelwasserstoff (ebenso Schwefelammonium) fällt dunkelbraunes Zinnsulfür, SnS . Es ist in Einfach-Schwefelammonium unlöslich; Mehrfach-Schwefelammonium dagegen löst leicht zu Ammoniumsulfostannat, $(\text{NH}^4)^2\text{SnS}^3$, der Verbindung des Anions SnS^{3-} ;

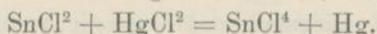
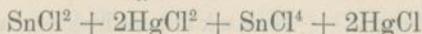


Säuren fallen aus dieser Lösung gelbes Zinnsulfid:



c) Zinnchlorür gibt mit Quecksilberchlorid entweder einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür oder einen grauen von metallischem

Quecksilber, während das Zinnchlorür in Zinnchlorid übergeht:



(Unterschied von Zinnoxysalzen).

d) Zink fällt aus Zinnchlorür graues metallisches Zinn:



Auf dem Platinblech (vgl. 1, d) entsteht dabei kein schwarzer anhaftender Fleck.

e) Erhitzt man Zinnoxidulsalze mit Soda oder noch besser mit einem Gemenge von Soda und Cyankalium auf Kohle in der Reduktionsflamme, so erhält man weiße duktile Körner von metallischem Zinn neben schwachem, weißem Beschlag von Oxyd. Mit Kobaltsolution geglüht, färbt sich Zinnoxid blaugrün. — Die Reduktion gelingt sehr gut im Kohlenstäbchen. — Metallbeschlag schwarz, mit braunem Anflug; Oxydbeschlag gelblichweiß, mit Silbernitrat und Ammoniak weiß; Jodidbeschlag gelblichweiß, Sulfidbeschlag weiß, mit Schwefelammonium nicht verschwindend.

3. Zinnoxysalze.

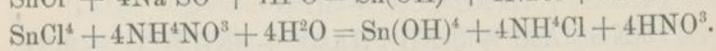
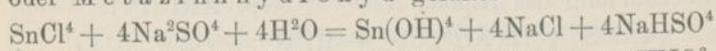
a) Kalium- und Natriumhydroxyd und Ammon bewirken in den Lösungen weiße Niederschläge: das aus den Lösungen des gewöhnlichen Zinnoxids gefällte Zinnhydroxyd löst sich leicht in verdünnter Kali- und Natronlauge (zu Verbindungen des Anions $\text{SnO}^{3'}$); das aus den Lösungen der Metazinnsäure gefällte Metazinnhydroxyd löst sich nur wenig.

b) Schwefelwasserstoff fällt gelbes Zinnsulfid, SnS^2 , unlöslich in kohlen. Ammon, lös-

lich in Einfach- oder Mehrfach-Schwefelammonium zu Ammoniumsulfostannat, $(\text{NH}^4)^3\text{SnS}^3$, der Verbindung des Anions $\text{SnS}^{3''}$.

Säuren fallen aus dieser Lösung wieder Zinnsulfid. Zinnsulfid ist in konz. Salzsäure löslich.

c) Aus Zinnoxidlösungen wird durch überschüssiges schwefels. Natrium oder salpeters. Ammonium sämtliches Zinn als Zinnhydroxyd oder Metazinnhydroxyd gefällt:



(Unterschied von Zinnoxidulsalzen.)

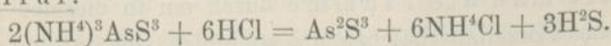
d) Zink verhält sich ebenso wie zu Zinnoxidulsalzen.

e) Bezüglich des Verhaltens vor dem Lötrohr und in der Bunsenflamme vgl. bei Zinnoxidul.

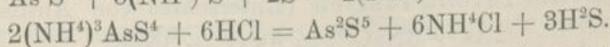
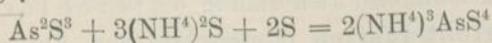
4. Arsenige Säure.

a) Schwefelwasserstoff fällt sogleich gelbes Arsensulfür, As^2S^3 . Dieses ist in Schwefelammonium, sowie in kohlens. Ammonium löslich, in Salzsäure unlöslich. Beim Lösen in Einfach-Schwefelammonium entsteht Ammoniumsulfarsenit, $(\text{NH}^4)^3\text{AsS}^3$, die Verbindung des Anions $\text{AsS}^{3'''}$.

Säuren fallen aus dieser Lösung wieder Arsensulfür:

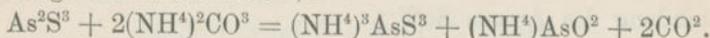


Bei Mehrfach-Schwefelammonium entsteht Ammoniumsulfarseniat, $(\text{NH}^4)^3\text{AsS}^4$, die Verbindung des Anions $\text{AsS}^{4''''}$; Säuren fallen daraus Arsensulfid, As^2S^5 :

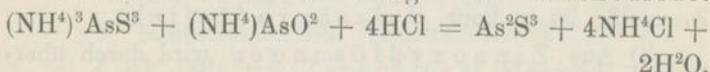


Kohlens. Ammonium löst zu Ammoniumsulf-

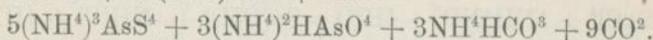
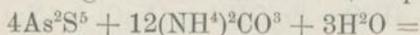
arsenit und Ammoniummetaarsenit (Verbindung des Anions AsO_2^-):



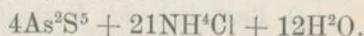
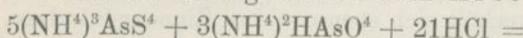
Säuren fallen aus der Lösung wieder Arsensulfür:



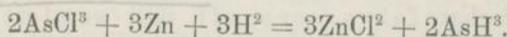
Arsensulfid liefert mit Ammoniumcarbonat Ammoniumsulfarseniat und Ammoniumarseniat (Verbindung des Anions AsO_4^{3-} , resp. AsO_4H^-):



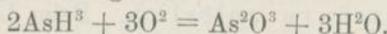
Aus der Lösung fallen Säuren Arsensulfid:



b) Arsenige Säure liefert mit Zink und Säuren behandelt (im Wasserstoffentwicklungsapparat, vgl. pag. 45) Arsenwasserstoff:



Derselbe verbrennt angezündet mit bläulicher Flamme zu arseniger Säure und Wasser:



Da Arsenwasserstoff äußerst giftig ist, bringe man die Arsenigsäurelösung erst dann in den Entwicklungskolben, wenn der Wasserstoff bereits brennt. — Kühlt man die Flamme durch ein in dieselbe gehaltenes Porzellanschälchen ab, so bilden sich infolge unvollständiger Verbrennung braunschwarze, stark glänzende Flecken von metallischem Arsen:



Die Flecken von Arsen sind in unterchlorigs. Natrium leicht löslich (Unterschied von Antimon):



c) Zum Nachweise von Arsen in geringer Menge

(in Säuren etc.) mag folgende, von der II. Ausgabe der Pharmakopöe angenommene Methode dienen:

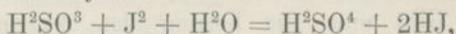
„3 cc der zu prüfenden Säure werden in einem Probierrohre (ungefähr 3 cm weit) mit Jodlösung bis zur Gelbfärbung vermischt, hierauf einige Stückchen Zink hinzugefügt; nach Einschaltung eines losen Baumwollpfropfens wird die Oeffnung des Rohres mit einem Blatte weißen Filtrierpapiers verschlossen, welches in seiner Mitte mit einem Tropfen konzentrierter Silberlösung befeuchtet wird.“

„Tritt sogleich oder nach einiger Zeit Gelbfärbung der benetzten Stelle ein, oder färbt sie sich gar von der Peripherie aus braun bis schwarz, so ist Arsen vorhanden.“

Durch den Arsenwasserstoff wird aus der Silberlösung Silber reduziert:

$$2\text{AsH}^3 + 12\text{AgNO}^3 + 3\text{H}^2\text{O} = 12\text{Ag} + \text{As}^2\text{O}^3 + 12\text{HNO}^3.$$

(Jodlösung wird zugefügt, um eventuell vorhandene schwefelige Säure zu oxydieren:

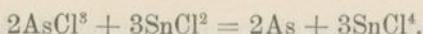


und so die Bildung von Schwefelwasserstoff [aus Zink und schwefeliger Säure], resp. von Schwefelsilber zu verhindern.)

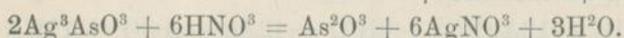
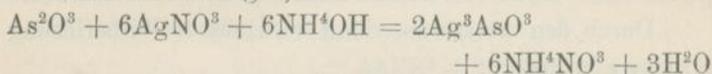
d) Auf dem Verhalten von arseniger Säure (Arsenchlorür) zu Zinnchlorür basiert die jetzige Methode des Arzneibuches zum Nachweise von Arsen Spuren. Es schreibt z. B. für Säuren vor: „Eine Mischung von 3 cc Säure und 3 cc Zinnchlorürlösung soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen“. Dunkelfärbung würde auf Reduktion der arsenigen Säure zu Arsen beruhen. Die Zinnchlorürlösung enthält nach Vorschrift¹⁾ überschüssige Salzsäure; wir können also formulieren:

1) 5 T. kryst. Zinnchlorür werden mit 1 T. Salzsäure zu einem Brei angerührt und letzterer vollständig mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die hierdurch erzielte Lösung wird nach dem Absetzen durch Asbest filtriert.

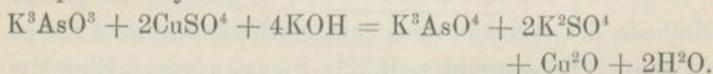
*Gutachten Probe
20 Ag³ + 3 Ag²NO₃*



e) Chlorbaryum fällt aus den neutralen arsenig-sauren Salzen (Verbindungen der Anionen $\text{AsO}^{2'}$ und $\text{AsO}^{3''}$) weißes arsenigs. Baryum, in Wasser schwer löslich, essigs. Blei weißes arsenigs. Blei, in Wasser unlöslich, beide in Säuren leicht löslich. — Salpeters. Silber fällt aus den neutralen Salzen sofort, aus arseniger Säure beim Zusatz von Ammoniak gelbes arsenigs. Silber, Ag^3AsO^3 , in Salpetersäure (unter Bildung von Silbernitrat und arseniger Säure) sowie in Ammoniak löslich (unter Bildung komplexer Silberammoniakverbindungen):



f) Arse-nigs. Salz gibt mit Kupfervitriol einen gelbgrünen Niederschlag von Kupferarsenit (Scheeles *Cu As O₂* Grün). — Gibt man zur Lösung des Arsenites dagegen zuerst überschüssiges Alkali und dann nur einen Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung, so erhält man eine blaue Lösung, aus der sich beim Erhitzen rotes Kupferoxydul scheidet:



(Unterschied von As^2O^5 ! Es wird das Anion $\text{AsO}^{3''''}$ in das Anion $\text{AsO}^{4''''}$, dagegen das Kation $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ in das Kation Cu^{\cdot} übergeführt.)

g) Neben Arsensäure läßt sich die arsenige Säure auch daran erkennen, daß Schwefelwasserstoff in der Kälte sofort Schwefelarsen fällt, wenn arsenige Säure vorhanden ist.

h) In einem Glühröhrchen erhitzt sublimiert arsenige Säure kristallinisch; das Sublimat wird durch Erhitzen

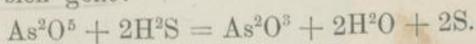
mit kohlen. Natrium anscheinend nicht verändert. — Erhitzt man arsenige Säure im trockenen Glührohre mit etwas Kohle oder Cyankalium (die Verbindungen derselben mit Cyankalium), so erhält man einen Spiegel von metallischem Arsen:



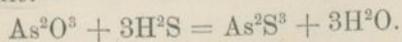
Erhitzt man arsenige Säure (oder die Verbindungen) auf Kohle in der Reduktionsflamme, so erhält man Knoblauchgeruch (es wird erst Arsen reduziert, und dieses verbrennt dann zu arseniger Säure, die sich zuweilen als Beschlag ansetzt). — Metallbeschlag schwarz mit braunem Anflug; Oxydbeschlag weiß, mit Silbernitrat und Ammoniak zitronengelb oder braunrot, in Ammoniak löslich; Jodidbeschlag eigelb, vorübergehend verhauchbar, mit NH^3 bleibend verblasbar; Sulfidbeschlag zitronengelb, mit Schwefelammonium vorübergehend verschwindend.

5. Arsensäure.

a) Mit Schwefelwasserstoff erfolgt in der Kälte zunächst kein Niederschlag; es muß zuerst durch denselben die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert werden, was besonders beim Erwärmen vor sich geht:



Dann wird durch weiteren Schwefelwasserstoff Arsensulfür gefällt:

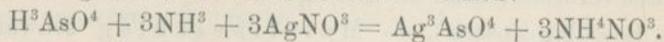


Der Niederschlag ist also schließlich ein Gemenge von Arsentrisulfid und Schwefel ($\text{As}^2\text{S}^3 + 2\text{S}$). — Leitet man indessen in eine saure, auf 70° erwärmte Arsensäurelösung Schwefelwasserstoffgas ein, so fällt gel-

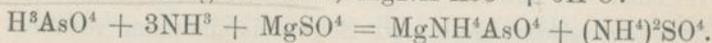
bes Arsensulfid, As_2S_5 ; vgl. Gewichtsanalyse!

b) Bezüglich des Verhaltens im Wasserstoffapparat, im Glührohr, sowie auf Kohle vgl. bei arseniger Säure.

c) Chlorbaryum fällt aus den neutralen Salzen, den Verbindungen des Anions AsO_4^{4-} , weißes arsens. Baryum, essigs. Blei weißes arsens. Blei, beide in Säuren nicht löslich. — Mit salpeters. Silber entsteht (unter denselben Bedingungen, wie bei As_2O_3) ein rotbrauner Niederschlag von arsensaurem Silber, Ag_3AsO_4 , in NH_3 und HNO_3 löslich:



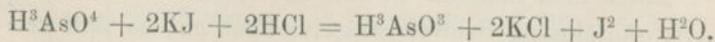
alk. Lsg d) Arsensäure gibt, mit Salmiak, Ammoniak und schwefels. Magnesium versetzt, einen weißen krystallinischen Niederschlag von arsens. Ammon-Magnesium, $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$:



Der Zusatz von Salmiak hat den Zweck, die Fällung von Magnesiumhydroxyd zu verhindern. — Der Niederschlag bildet sich in konzentrierten Lösungen sofort, in verdünnten erst allmählich, ist aber immer deutlich krystallinisch.

Säure Lösung e) Versetzt man eine stark salpeters. Lösung von Arsensäure mit überschüssigem molybdäns. Ammon, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen ein gelber Niederschlag aus: arsenmolybdäns. Ammonium (Ammoniummolybdoarseniat, vielleicht $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$; komplexe Verbindung; vgl. bei Phosphorsäure pag. 61).

f) Arsensäure setzt aus Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure (unter Ueberführung von AsO_4^{4-} in AsO_3^{3-}) Jod in Freiheit:



Schüttelt man mit etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so wird das Jod mit violetter Farbe darin aufgenommen.

g) Zum Nachweise von Arsensäure neben arseniger Säure dient, wenn die Verbindungen in Wasser löslich sind, das Verhalten zu Jodkalium (vgl. f.) und zu Magnesiainischung (vgl. oben d.); arsenige Säure gibt keinen Niederschlag in letzterem Fall. — Ist die Verbindung in Wasser unlöslich, so löse man in Salzsäure, fälle in der Kälte arsenige Säure mit Schwefelwasserstoff aus und prüfe nun, ob beim Einleiten in der Wärme nochmals Schwefelarsen ausfällt. Ein neuer Niederschlag würde die Gegenwart von Arsensäure anzeigen.

h) Bezüglich des Nachweises vor dem Lötrohr und in der Bunsenflamme vgl. arsenige Säure.
