UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

[I. Teil] Allgemeines und Reaktionen der Elemente.

urn:nbn:de:hbz:466:1-94840

Visual Library

I. Teil.

Allgemeines und Reaktionen der Elemente.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Qualitative Analyse.

Unter chemischer Analyse versteht man alle diejenigen Operationen, welche benützt werden, um in einer chemischen Verbindung oder Mischung die vorhandenen Elemente nachzuweisen. Die chemische Analyse zerfällt in:

die qualitative Analyse und
die quantitative Analyse.

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

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

Man unterscheidet Reaktionen auf nassem und auf trockenem Wege.

I. Reaktionen auf nassem Wege.

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

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

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

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

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

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

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

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

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

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

$$4\,Fe\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2\,HOH + O_2 \rightarrow 4\,Fe\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

braun

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$4\,FeO + O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3$$

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

$$FeO + 2\,HCl \rightarrow Fe\begin{matrix}-Cl\\-Cl\end{matrix} + H_2O$$

Ferrooxyd — Ferrochlorid

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

Ferrioxyd — Ferrichlorid

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

Die häufigsten Oxydationsmittel sind:

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

1. Die oxydierende Wirkung der Halogene. Diese lagern sich häufig direkt an:

$$2\,FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,FeCl_3$$

2. Die oxydierende Wirkung der Salpetersäure läßt sich auffassen als eine Abspaltung des Anhydrids, welches dann in Stickoxyd und Sauerstoff zerfällt:

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

In konzentriertem Zustand ist die Salpetersäure ein sehr kräftiges und reaktionsfähiges Oxydationsmittel, während die verdünnte Säure nur noch auf ausgesprochene Reduktionsmittel einwirkt. Die

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Oxydation von Ferrosulfat zu Ferrisulfat mit konzentrierter Salpetersäure läßt sich in folgender Weise formulieren:

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

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

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$$

z. B.

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

4. Die oxydierende Wirkung der Permangansäure läßt sich auffassen als eine Abspaltung des Anhydrids, welches dann in Manganooxyd und Sauerstoff zerfällt:

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

Setzt man zu einer sauren, farblosen Ferrosulfatlösung die intensiv rot gefärbte Kaliumpermanganatlösung tropfenweise zu, so verschwindet beim Umrühren die rote Farbe augenblicklich, um erst bleibend aufzutreten, wenn alles Ferrosalz in Ferrisalz verwandelt ist.

Ein Molekül Permangansäure stellt also $^5/_2$ Moleküle Sauerstoff zur Verfügung, welche 5 Moleküle Ferrosalz zu oxydieren vermögen. So ergibt sich für die Oxydation von Ferrosulfat in schwefelsaurer Lösung die Gleichung:

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

Permanganat ist eines der stärksten Oxydationsmittel.

In alkalischer Lösung geht die Sauerstoffabgabe von Permanganat nur so weit, bis die Stufe des vierwertigen Mangans im Mangandioxyd erreicht ist:

$$Mn_2O_7 \rightarrow 2\,MnO_2 + 3\,O$$

5. Die oxydierende Wirkung der Chromsäure läßt sich auffassen als ein Zerfall des orange-roten Chromsäureanhydrids in Sauerstoff und grünes Chromoxyd:

$$H_2CrO_4 \rightarrow H_2O + CrO_3$$
$$2\,CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3\,O$$

Ein Molekül Chromsäure vermag also drei Moleküle Ferrosalz zu oxydieren. Die Oxydation verläuft rasch und vollständig schon in der Kälte; die Chromsäure ist ebenso wie das Permanganat ein sehr kräftiges und reaktionsfähiges Oxydationsmittel.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Als Oxydationsmittel kommen, wie wir später noch genauer sehen werden, allgemein solche Stoffe in Frage, welche leicht die Zahl ihrer positiven Valenzen vermindern.

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

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

Einen Stoff reduzieren heißt, die Zahl seiner positiven Valenzen vermindern. Die wichtigsten Reduktionsmittel sind:

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

1. Reduktionen mit unedlen Metallen führt man in **saurer** und **alkalischer** Lösung aus.

a) In saurer Lösung reduziert man sehr häufig mit Zink.

So läßt sich Chlorsilber leicht zu Metall reduzieren:

$$2\,AgCl + Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2\,HCl + 2\,Ag$$

und arsenige Säure in Arsenwasserstoff verwandeln:

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

b) In alkalischer Lösung verwendet man gewöhnlich Zink, Aluminium, Natriumamalgam oder am besten Devardasche Legierung[1]) $\left\{\begin{matrix}Cu = 50\\Zn = 5\\Al = 45\end{matrix}\right\}$, welche so spröde ist, daß sie ohne Mühe im Mörser pulverisiert werden kann, was die Anwendung kleiner Quantitäten derselben sehr erleichtert.

Zink und Aluminium werden von Lauge leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst:

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

Bei Anwendung der Devardaschen Legierung verlaufen die Reduktionen häufig rascher als bei alleiniger Anwendung von Zink oder Aluminium, infolge der katalytisch beschleunigenden Wirkung des Kupfers. So lassen sich Nitrate und Chlorate mit der

[1]) Von der Aluminiumfabrik in Neuhausen, Schweiz, zu beziehen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Devardaschen Legierung und nur einigen Tropfen Kali- oder Natronlauge in wenigen Minuten reduzieren·

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

Auch in neutraler Lösung gelingt die Reduktion, sie dauert dann aber wesentlich länger

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

Ferrisalze werden leicht durch dieses Reagens reduziert:

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

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

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

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

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

$$H_2S \rightarrow H_2 + S$$

In der Analyse bedient man sich jedoch selten des Schwefelwasserstoffes als Reduktionsmittel wegen der Komplikationen, die der feinverteilt ausfallende Schwefel verursacht. Da er sich gewöhnlich nicht vollständig abfiltrieren läßt, erschwert er die Prüfung der Filtrate. Ebenso unangenehm ist er als Beimengung in den Sulfiden der Schwermetalle, oder wenn er für sich allein auftritt und das Vorhandensein von Schwermetallsulfiden vortäuscht.

Schwefelwasserstoff reduziert:

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

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

$$SnCl_2 + Cl_2 \rightarrow SnCl_4$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

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

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

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

$$\underset{\text{Mercurochlorid}}{Hg_2Cl_2} + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + \underset{\text{graue Fällung}}{2\,Hg}$$

5. Reduktionen mit Jodwasserstoff beruhen auf dem leichten Zerfall des letzteren in Wasserstoff und Jod:

$$HJ \rightarrow H + J$$

Ferrisalze werden z. B. von Jodwasserstoff oder Jodiden in saurer Lösung weitgehend zu Ferrosalzen reduziert:

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

Da aber das gebildete freie Jod ein Oxydationsmittel darstellt, wirkt es schließlich unter Oxydation des Ferrosalzes rückläufig auf die Reaktion ein. Die Umkehrbarkeit der Reaktion ist durch $\rightleftarrows$ zum Ausdruck gebracht.

In der chemischen Analyse ist es nun von größter Wichtigkeit, alle Umsetzungen möglichst quantitativ zu gestalten. Wie dies durch Wahl der Versuchsbedingungen erreicht werden kann, lehrt das

Gesetz der chemischen Massenwirkung [1]).

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

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5$$

Erhitzt man aber Phosphorpentachlorid, so verdampft es und ein Teil desselben zerfällt in Phosphortrichlorid und Chlor. Dieser Zerfall schreitet immer weiter, je höher man erhitzt. Bei etwa 300° C ist praktisch alles Pentachlorid in Trichlorid und Chlor gespalten. Kühlt man nun aber das Gemisch etwas ab, so beginnt das Chlor wieder mit dem Phosphortrichlorid sich zu Pentachlorid zu verbinden. Dieser Vorgang schreitet in dem Maße, als abgekühlt wird, voran

[1]) Vgl. R. Lorenz: Das Gesetz der chemischen Massenwirkung, 1927.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

und kommt zum Stillstand, sowie man die Temperatur konstant hält. Bei einer bestimmten Temperatur und einem gegebenen Druck ist das Gemenge von Pentachlorid, Trichlorid und Chlor stets von derselben Zusammensetzung, ganz gleichgültig, ob man es durch Vergasen von Pentachlorid oder durch Abkühlen eines Gemisches gleicher Teile von Phosphortrichlorid und Chlor hergestellt hat.

In ganz gleicher Weise zerfällt das Chlorammonium beim Erhitzen in Ammoniak und Chlorwasserstoff, während beim Abkühlen wieder Chlorammonium gebildet wird. Sehr viele andere Verbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten. St. Claire Deville (1867) nannte diese Erscheinung Dissoziation.

Reaktionen, die wie die obigen je nach den Reaktionsbedingungen in dem einen oder anderen Sinne verlaufen, nennt man umkehrbare (oder reversible) Reaktionen.

Wie wir oben beim Vergasen von Phosphorpentachlorid gesehen haben, ist das resultierende Gemisch von PCl_5, PCl_3 und Cl_2 für einen bestimmten Druck und eine bestimmte Temperatur stets ein ganz bestimmtes, das sich aber ändert, sowie man den Druck oder die Temperatur verändert. Ein derartiges chemisches System nennt man ein chemisches Gleichgewicht.

Jedes umkehrbar reagierende chemische System gelangt, wenn es bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gehalten wird, ins chemische Gleichgewicht.

In jedem chemischen Gleichgewicht steht die molekulare Konzentration des nicht dissoziierten Stoffes zu dem Produkt der molekularen Konzentrationen der Spaltprodukte in einem konstanten Verhältnis. Dies ist das Gesetz der chemischen Massenwirkung, das zuerst 1867 von Guldberg und Waage ausgesprochen wurde.

Kehren wir zu unserem Beispiel, dem Phosphorchlorid, zurück. Bezeichnet man die Anzahl der Molekel unzersetzten Phosphorpentachlorids im Liter, also die molekulare Konzentration desselben, mit $[PCl_5]$ und analog die molekularen Konzentrationen von Phosphortrichlorid und Chlor mit $[PCl_3]$ und $[Cl_2]$, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz für die Gleichung:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

$$K \cdot [PCl_5] = [PCl_3] \cdot [Cl_2]$$

oder

$$K = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]},$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

wobei wir uns das reagierende System in einem konstant gehaltenen Volumen denken.

K ist ein Proportionalitätsfaktor und heißt die Gleichgewichtskonstante. Sie ist eine von der Konzentration der einzelnen an der Reaktion beteiligten Stoffe unabhängige Konstante und ändert sich nur mit der Temperatur

Wollen wir Phosphorpentachlorid bei einer gegebenen Temperatur vergasen, so daß eine möglichst geringe Dissoziation stattfindet, so müssen wir nach obiger Gleichung das Phosphorpentachlorid in einer Atmosphäre von Phosphortrichlorid oder Chlor vergasen. Auf diese Weise fand Würz die Dichte des Phosphorpentachlorids zu 6·80 bis 7·42 statt der berechneten Zahl 7·2. Ohne diesen Kunstgriff erhält man eine viel kleinere Dichte, bei 300° C etwa die Hälfte.

Nach dem obigen Schema lassen sich die chemischen Gleichgewichte im Gaszustand oder in Lösung ganz allgemein behandeln. So ergibt sich z. B. für das Dissoziationsgleichgewicht des Wasserdampfes:

$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2, \quad K = \frac{(H_2)^2\,(O_2)}{(H_2O)^2}$$

oder bezogen auf ein Mol Wasserdampf, entsprechend:

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2}\,O_2, \quad K = \frac{(H_2)\,(O_2)^{1/2}}{(H_2O)}$$

In analoger Weise können wir für irgend eine umkehrbare Reaktion vom Schema:

$$\alpha\,A + \beta\,B \rightleftarrows \gamma\,C + \delta\,D,$$

worin die griechischen Buchstaben die Zahl der Moleküle A, B, C und D bezeichnen, die sich an der chemischen Reaktion beteiligen, die Gleichgewichtskonstante angeben.[1])

$$K = \frac{(C)^{\gamma}.\,(D)^{\delta}}{(A)^{\alpha}.\,(B)^{\beta}}$$

Um zu verstehen, welche Rolle das Massenwirkungsgesetz bei den Umsetzungen der Salze, Säuren und Basen in wässeriger Lösung spielt, müssen wir erst den Zustand dieser Stoffe in der wässerigen Lösung genauer kennen lernen.

---

[1]) Die theoretische Begründung siehe z. B. bei Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 444, oder Lewis, A System of Phys. Chem., Bd. I, 2. Aufl., S. 119.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Feste Salze und reines Wasser leiten den elektrischen Strom nicht, im Gegensatz zu den wässerigen Lösungen der Salze, die in der Regel recht gute Leiter des Stromes darstellen. Dasselbe Verhalten findet man bei den starken Säuren und Basen. Erst durch die Auflösung in Wasser werden sie zu guten Leitern der Elektrizität.

Arrhenius[1]) hat zur Erklärung dieser Erscheinung angenommen, daß die gelösten Stoffe durch das Lösungsmittel in ihre elektrisch geladenen Bestandteile, die sogen. Ionen (= Wanderer), gespalten werden. Als Kationen bezeichnet man nach Faraday die nach dem negativen Pole wandernden, positiv geladenen Metallionen und als Anionen die nach dem positiven Pole wandernden Säurereste. Mit Hilfe der Röntgenspektrographie konnte nachgewiesen werden, daß sehr viele Salzkristalle aus freien Ionen aufgebaut sind. Der Umstand, daß die Ionen im Kristallgitter durch sehr große Kräfte in einer bestimmten Gleichgewichtslage gehalten werden, macht den Kristall zum Nichtleiter. Die Leitfähigkeit kommt aber sofort zum Vorschein, wie man die Ionen des Kristalls durch Schmelzen oder Lösen unabhängig voneinander frei beweglich macht.

Von den Ionen einer Lösung mußte, wegen ihrer freien Beweglichkeit, angenommen werden, daß sie in derselben Weise wie gelöste Neutralmoleküle den Siede- und Gefrierpunkt der Lösung beeinflussen. Die Erhöhung des Siedepunktes und die Erniedrigung des Gefrierpunktes werden nun bei den Elektrolyten größer gefunden, als sie nach der Zahl der gelösten Neutralmoleküle zu erwarten ist. Aus diesem Effekt konnte der Grad der elektrolytischen Dissoziation berechnet werden. Weniger zuverlässige Werte wurden aus der Leitfähigkeit der Lösungen abgeleitet, indem man diese als ein der Ionenkonzentration proportionales Maß ansah. Die beiden Methoden zeigten Arrhenius, daß in wässerigen Lösungen zwischen minimaler elektrolytischer Dissoziation und praktisch vollständiger Spaltung in diesem Sinne alle möglichen Übergänge bestehen. Die partielle Dissoziation, welche besonders bei den Säuren und Basen beobachtet wird, erwies sich vor allem auf Grund des umfangreichen Materials, das von W. Ostwald und seiner Schule gesammelt wurde, als ein charakteristisches Merkmal dieser Stoffe.

Von großer Bedeutung für die Chemie der verdünnten wässerigen Lösungen erwies sich die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die elektrolytischen Dissoziationsvorgänge.

1. Das Verhalten der schwachen Elektrolyte konnte auf diese Weise in genauer Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet werden. Die Dissoziation eines schwachen Elektrolyten und

[1]) Z. ph. Ch. 1, 631 (1887).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

seine Beeinflussung durch gleichionige Zusätze läßt sich aus der Gleichgewichtskonstanten leicht berechnen, wie am Beispiel des Ammoniumhydroxyds im folgenden gezeigt werden soll.

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß der scheinbare Dissoziationsgrad der starken Elektrolyte nicht vom chemischen Massenwirkungsgesetz beherrscht wird, weil der Dissoziationsvorgang hier nicht als chemischer Vorgang gedeutet werden kann. Die notwendige Voraussetzung, nämlich das Vorhandensein von chemischen Individuen bestimmter Konzentration, die miteinander stöchiometrisch reagieren, ist bei den starken Elektrolyten nicht vorhanden.

Das Massenwirkungsgesetz beherrscht lediglich die Dissoziation der schwachen Elektrolyte. Das sind im wesentlichen die schwachen Basen und Säuren. Dagegen verhalten sich die Salze der schwachen Basen mit starken Säuren und die Salze der schwachen Säuren mit starken Basen wie starke Elektrolyte. Gegenwärtig läßt sich wohl noch keine scharfe Grenze zwischen den starken und schwachen Elektrolyten ziehen.

Als wichtiges Beispiel für das Verhalten eines schwachen Elektrolyten betrachten wir nun die

Beeinflussung der Dissoziation des Ammoniaks durch Ammonsalze.

Eine wässerige Ammoniaklösung dissoziiert in sehr geringem Grade nach dem Schema:

$$NH_3 . H_2O \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH' \quad \ldots\ldots\ldots 1)$$

in NH_4-Ionen und OH-Ionen. Bezeichnet man die molare Konzentration des gesamten vorhandenen Ammoniaks mit C und den Bruchteil, der pro Mol in Ionen gespalten ist mit α, dann beträgt die Konzentration der nach Gl. 1 gebildeten NH_4-Ionen und OH-Ionen je $C \cdot \alpha$. Die Konzentration des undissoziierten Ammoniakhydrats ist infolgedessen reduziert auf $C(1 - \alpha)$. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß nun das Produkt der Ionenkonzentrationen dem undissoziierten Anteil des Ammoniaks proportional sein. Indem wir die Ionenkonzentrationen in den Zähler setzen, erhalten wir

$$K = \frac{(C . \alpha)(C . \alpha)}{C(1 - \alpha)} = \frac{C . \alpha^2}{1 - \alpha} \quad \ldots\ldots\ldots 2)$$

Den Faktor K nennt man die Gleichgewichtskonstante des Ammoniaks. Von der Verdünnung ist die Konstante unabhängig und ändert sich nur wenig mit der Temperatur. Durch die Definition, welche wir der Konstanten mit Gl. 2 geben, wird ausgedrückt, daß ein kleiner Wert der Konstanten eine geringe Dissoziation ausdrückt und umgekehrt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Aus Gl. 2 folgt allgemein

$$\alpha = \frac{-\frac{K}{C} \pm \sqrt{\left(\frac{K}{C}\right)^2 + \frac{4K}{C}}}{2} \quad \ldots\ldots 3)$$

Solange man α gegen 1 in Gl. 2 vernachlässigen darf, erhält man als Näherung den einfachen Ausdruck:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \text{ oder } \alpha = \sqrt{K.V} \quad \ldots\ldots 4)$$

und $$(OH') = C.\alpha = \sqrt{K.C} = \sqrt{\frac{K}{V}} \quad \ldots\ldots 4a)$$

wenn V das Volumen der Lösung darstellt, in welchem 1 Mol des Elektrolyten gelöst ist.

Setzten wir nun der Ammoniaklösung ein Ammonsalz zu, das vollständig in seine Ionen gespalten ist, etwa Ammonchlorid nach

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^{\cdot} + Cl',$$

dann erfahren die spärlichen, nach Gl. 1 vom Ammoniak gebildeten $NH_4^{\cdot}$-Ionen eine bedeutende Vermehrung. Die Folge davon muß nach Gl. 2 ein beträchtlicher Rückgang in der Dissoziation des Ammoniaks sein. Entsprechend der Vergrößerung der $NH_4^{\cdot}$-Konzentration muß sich α verkleinern. Bezeichnen wir die Konzentration der zugefügten $NH_4^{\cdot}$-Ionen mit C_0, dann ist jetzt ihre gesamte Konzentration:

$$(NH_4^{\cdot}) = C_0 + C.\alpha; \text{ ferner } (OH') = C.\alpha \text{ und } (NH_3.H_2O) = C(1-\alpha)$$

Das Massenwirkungsgesetz verlangt:

$$K = \frac{(C_0 + C.\alpha)(C.\alpha)}{C(1-\alpha)} = \frac{(C_0 + C.\alpha).\alpha}{1-\alpha}$$

woraus

$$\alpha = \frac{-C_0 + \frac{K}{C} \pm \sqrt{\left(C_0 + \frac{K}{C}\right)^2 + \frac{4K}{C}}}{2} \quad \ldots\ldots 5)$$

Noch eher als im reinen Ammoniak dürfen wir in der ammonsalzhaltigen Lösung α gegen 1 vernachlässigen. Wenn außerdem die vom Ammoniak herrührenden NH_4-Ionen gegenüber dem zugesetzten Ammonchlorid, also $C.\alpha$ gegen C_0 vernachlässigt werden

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

kann, ein Fall, den wir häufig im Gange der Analyse antreffen, dann erhalten wir als Näherung den sehr einfachen Ausdruck

$$\alpha = \frac{K}{C_0} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 6)$$

Die OH'-Konzentration der Ammoniaklösung ist dann:

$$(OH') = C \cdot \alpha = K \frac{C}{C_0} = K \frac{(NH_3)}{(NH_4^{\cdot})} \quad \ldots\ldots 7)$$

In einer gegebenen verdünnten Ammoniaklösung wird die Alkalität, das ist die Konzentration der OH-Ionen, proportional dem Zusatz von Ammonsalzen verkleinert.

Die Dissoziationskonstante K des Ammoniaks ist bei Zimmertemperatur $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$. Damit berechnet sich der Dissoziationsgrad einer 0·1 Ammoniaklösung nach Gl. 4 zu $1{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$ und die OH-Konzentration nach Gl. 4 *a* zu $0{\cdot}42 \cdot 10^{-3}$.

Macht man die 0·1 n Ammoniaklösung gleichzeitig auch 0·1 n in bezug auf Ammonchlorid, so wird jetzt $(OH') = K = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$.

Nach ganz analogen Gleichungen berechnet sich auch der Dissoziationsgrad α und die Azidität $(H^{\cdot})$ der schwachen Säuren. Der Gl. 7 ganz entsprechend wird z. B. die Azidität eines Essigsäure-Alkaliazetatgemisches ausgedrückt durch

$$(H^{\cdot}) = K \frac{(CH_3CO_2H)}{(CH_3CO_2')}$$

wobei zufälligerweise die Konstante K ebenfalls den Wert $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ besitzt.

Bei mehrwertigen schwachen Basen und Säuren tritt stufenweise Dissoziation ein. Bei der Kohlensäure z. B.

$$1.\ H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'; \quad K_1 = \frac{(H^{\cdot})(HCO_3')}{(H_2CO_3)} = 3{\cdot}0 \cdot 10^{-7}.$$

$$2.\ HCO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3''; \quad K_2 = \frac{(H^{\cdot})(CO_3'')}{(HCO_3')} = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-11},$$

wobei jeder Dissoziationsvorgang dem Massenwirkungsgesetz folgt und durch eine unabhängige Dissoziationskonstante charakterisiert ist.

Bei der Phosphorsäure lassen sich drei derartige Stufen unterscheiden:

$$1.\ H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2PO_4'; \quad K_1 = \frac{(H^{\cdot})(H_2PO_4')}{(H_3PO_4)} = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$$

$$2.\ H_2PO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4''; \quad K_2 = \frac{(H^{\cdot})(HPO_4'')}{(H_2PO_4')} = 1{\cdot}95 \cdot 10^{-7}$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$3.\ HPO_4' \rightarrow H^{\cdot} + PO_4''';\ K_3 = \frac{(H^{\cdot})(PO_4''')}{(HPO_4''')} = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$$

In der folgenden Tabelle sind die Dissoziationskonstanten von einigen schwachen Säuren und Basen zusammengestellt.

Säure	Ionen	Dissoziationskonstante	
schweflige Säure:			
1. Stufe	$H^{\cdot} + HSO_3'$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$	25°
2. Stufe	$H^{\cdot} + SO_3''$	$5 \cdot 10^{-6}$	25°
Borsäure	$H^{\cdot} + H_2BO_3'$	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	25°
phosphorige Säure:			
1. Stufe	$H^{\cdot} + H_2PO_3$	$5 \cdot 10^{-2}$	25°
2. Stufe	$H^{\cdot} + HPO_3''$	$2 \cdot 10^{-5}$	25°
salpetrige Säure	$H^{\cdot} + NO_2'$	$4 \cdot 10^{-4}$	18°
unterchlorige Säure . . .	$H^{\cdot} + OCl'$	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$	17°
Schwefelwasserstoff:			
1. Stufe	$H^{\cdot} + HS'$	$9{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$	18°
Stickstoffwasserstoffsäure	$H^{\cdot} + N_3'$	10^{-5}	0°
Cyanwasserstoff	$H^{\cdot} + CN'$	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-10}$	18°
Ameisensäure	$H^{\cdot} + HCO_2'$	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	25°
Essigsäure	$H^{\cdot} + CH_3CO_2'$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	25°
Oxalsäure:			
1. Stufe	$H^{\cdot} + C_2O_4H'$	$6 \cdot 10^{-2}$	18°
2. Stufe	$H^{\cdot} + C_2O_4''$	$7 \cdot 10^{-5}$	18°
Bernsteinsäure:			
1. Stufe	$H^{\cdot} + CO_2C_2H_4CO_2H$	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	25°
2. Stufe	$H^{\cdot} + CO_2C_2H_4CO_2''$	$2{\cdot}8\ 10^{-6}$	25°
Weinsäure:			
1. Stufe	$H^{\cdot} + CO_2(CHOH)_2CO_2H'$	$9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$	25°
2. Stufe	$H^{\cdot} + CO_2(CHOH)CO_2''$	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	25°
Basen:			
Ammoniak	$OH' + NH_4^{\cdot}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	25°
Monomethylamin	$OH' + NCH_3H_3^{\cdot}$	$5 \cdot 10^{-4}$	25°
Dimethylamin	$OH' + N(CH_3)_2H_2^{\cdot}$	$7{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	25°
Trimethylamin	$OH' + N(CH_3)_3H^{\cdot}$	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	25°
Pyridin	$OH' + C_5H_5N \cdot H^{\cdot}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$	25°
Pypridin	$OH' + C_5H_{10}NH \,.\, H^{\cdot}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$	25°
Anilin	$OH' + C_6H_5NH \,.\, H^{\cdot}$	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	25°
Alkaloide		von ca. $\cdot 10^{-3}$ bis 10^{-4}	

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

2. Das Verhalten der starken Elektrolyte. Bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die praktisch vollständig dissoziierenden starken Elektrolyten zeigten sich jedoch gerade bei den verdünntesten Lösungen prinzipielle Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung, welche alle darauf hinwiesen, daß die klassische Theorie hier versagt. Deshalb nämlich, weil sie nur mit der Konzentration der Ionen rechnet und den Einfluß, welchen die enormen elektrischen Ladungen der Ionen haben müssen, ganz außer acht läßt.

Die Hypothese von der totalen Dissoziation der starken Elektrolyte wurde wohl zuerst von Sutherland im Jahre 1907 ausgesprochen. Von Bjerrum wurde die Zweckmäßigkeit der Annahme an praktischen Beispielen gezeigt.[1])

In der Theorie der totalen Dissoziation soll die teilweise Spaltung in Ionen, welche die klassische Theorie annimmt, dadurch vorgetäuscht werden, daß die freien Ionen mit ihren elektrischen Ladungen sich gegenseitig anziehen und in ihrer freien Beweglichkeit hemmen, ohne daß es dabei zur Bildung von Neutralmolekülen kommt. Eine verdünnte Ionenlösung wird infolgedessen einen kleineren osmotischen Druck aufweisen als eine Lösung, welche an Stelle der Ionen die gleiche Zahl von Neutralmolekeln enthält. Diese gegenseitige Beeinflussung der Ionen wollen wir nun empirisch berücksichtigen durch eine rechnerische Korrektur an den analytisch gemessenen Ionenkonzentrationen. Zu dem Zwecke multiplizieren wir die Konzentration C jeder Ionensorte mit je einem Faktor f, welcher so beschaffen sein soll, daß die korrigierte Konzentration C . f die osmotisch äquivalente Konzentration an Neutralmolekülen der jeweils betrachteten Ionensorte darstellt.

Bei allen Vorgängen, wo die osmotische Wirksamkeit einer Ionensorte in Betracht kommt, ist dann jeweils an Stelle der analytischen Ionenkonzentration C der etwas kleinere Wert C . f zu setzen. Werte für den Faktor f hat man zunächst experimentell aus genauen Gefrierpunktsdaten und damit äquivalenten Messungen erhalten.[2]) Dann ist es auch der Theorie gelungen, die Abhängigkeit des Faktors f von der Gesamtkonzentration der Lösung anzugeben.

Im folgenden wollen wir nur kurz den Zusammenhang des Faktors f mit dem osmotischen Druck der Ionenlösung wiedergeben.[3]) Zunächst wird es sich darum handeln, die Bedeutung des Faktors f thermodynamisch genau zu fixieren. Zu dem Zwecke betrachten wir

---

[1]) Zeitschr. Elektrochemie, 24, 321 (1918).

[2]) Vgl. Lewis and Randall, Journ. Am. Soc. 43, 1147 (1921).

[3]) Vom Anfänger können die folgenden Ausführungen bis zum Löslichkeitsprodukt übergangen werden.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

die verdünnte Lösung eines vollständig dissoziierten Elektrolyten, etwa KCl.

Ein Mol desselben von der analytischen Konzentration C werde bis auf die äußerst geringe Konzentration C_0 verdünnt, bei welcher schließlich die gegenseitige Beeinflussung der Ionen verschwindet. Die Arbeit, die hiezu gegen die Anziehungskräfte der Ionen aufzuwenden ist, definieren wir in Anlehnung an die klassische Rechnungsweise wie folgt:

$$A = 2 . RT \ln \frac{C . f}{C_0} \quad \ldots\ldots\ldots 1)$$

Für jede Ionensorte kommt ein solcher Aktivitätskoeffizient in Betracht. Das Produkt C.f bezeichnet man als die Aktivität der betreffenden Ionensorte; es stellt eine durch Gl. 1 definierte fiktive Konzentration der betrachteten Ionensorte dar.

Ein erster erfolgreicher Versuch zur Berechnung der gegenseitigen Anziehung der Ionen einer Lösung stammt von Milner[1]). Eleganter und für die praktische Verwendung direkt brauchbar hat dann Debye das Problem gelöst und mit seinen Schülern, vor allem mit Hückel, systematisch ausgebaut.[2])

Die Berücksichtigung der gegenseitigen Anziehung der Ionen führt nach Debyes Theorie zu

$$p = 2\,RT . C - \frac{2\,AC\nu^2\sqrt{2\,C\nu^2}}{3 . D^{3/2} . T^{1/2}} \quad \ldots\ldots\ldots 2)$$

für den osmotischen Druck p einer verdünnten Lösung eines binären Elektrolyten. In $A = e^3 . n \sqrt{\pi/R} = 7{\cdot}77 . 10^{15}$ c. g. s. Einheiten sind die Konstanten der Formel zusammengefaßt. Die Buchstaben darin haben folgende Bedeutung: $\pi = 3{\cdot}142$; $R = 8{\cdot}315 . 10^7 =$ Gaskonstante im absoluten Maß; $n = 6{\cdot}06 . 10^{23} =$ Zahl der Moleküle im Mol; $e = 4{\cdot}774\ 10^{-10} =$ elektrostatische Ladung eines einwertigen Ions; T = absolute Temperatur; D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels; $\nu =$ Valenz der Ionen.

In welcher Weise ist nun der osmotische Druck nach Gl. 2 mit dem Aktivitätskoeffizienten von Gl. 1 verknüpft? Zur Beantwortung dieser Frage bestimmt man mit Gl. 2 die Verdünnungsarbeit von C bis C_0, welche auch der Definition des Aktivitätskoeffizienten in Gl. 1 zu Grunde liegt. Wir haben also

$$A = \int_{C_0}^{C} v\,dp = \int_{C_0}^{C} \frac{dp}{C}$$

---

[1]) Phil Mag. (6) **23**, 551 (1912); (6) **25**, 743 (1913).

[2]) Physikal. Zeitschr. **24**, 185, 305 (1923). Weitere Literatur bei E. Hückel, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. III, S. 199 (1924).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

auszurechnen. Zu dem Zwecke differentiiert man Gl. 2 nach C:

$$dp = 2\,RT\,dC - \frac{A\nu^3\sqrt{2\,C}}{D^{3/2}.T^{1/2}}.dC,$$

Division durch C und Integration zwischen C und C_0 ergibt dann

$$A = 2\,RT\ln\frac{C}{C_0} - \frac{2\,A\nu^2\sqrt{2\,C\nu^2}}{D^{3/2}.T^{1/2}},$$

wenn man das letzte Glied mit C_0 seiner Kleinheit wegen vernachlässigt.

Der Vergleich mit Gl. 1 führt nun zu dem gesuchten Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions in dem betrachteten binären Elektrolyten. Der Ausdruck gilt also für das Anion sowohl wie für das Kation. Mißt man die Konzentration C in Grammionen per Liter und führt noch den dekadischen Logarithmus ein, ferner die Werte der Dielektrizitätskonstanten des Wassers: 87·8 bei 0° und 78·8 bei 250°, so erhält man:

$$\log f = -0{\cdot}346\,.\nu^2\sqrt{2\,c\nu^2}\,(0^0C);\ \log f = -0{\cdot}357\,.\nu^2\sqrt{2\,c\nu^2}\,(25^0)\ .\ 3)$$

Oder allgemein:

a) $$\log f = -0{\cdot}357\,\nu^2\sqrt{\Sigma c\nu^2}\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ 3a)$$

$\Sigma c\nu^2$ ist die Summe der Produkte aus der Konzentration der einzelnen Ionenarten mit dem Quadrat der zugehörigen Valenz.

Bei Elektrolyten mit verschiedenwertigen Ionen bestimmt man Mittelwerte des Aktivitätskoeffizienten wie folgt:

b) 1—2wertiges Salz: $\log f = \frac{1}{3}(2.\log f_1 + \log f_2) =$

$$= -\frac{1}{3}0{\cdot}357\,(2+4)\,\sqrt{\Sigma c\nu^2} = 2.0{\cdot}357\,\sqrt{\Sigma c\nu^2}\ .\ .\ 3b)$$

c) 1—3wertiges Salz: $\log f = \frac{1}{4}(3\,\log f_1 + \log f_2) =$

$$= -\frac{1}{4}0{\cdot}357\,(3+9)\sqrt{\Sigma c\nu^2} = 3.0{\cdot}357\,\sqrt{\Sigma c\nu^2}\ .\ .\ .\ 3c)$$

d) Bei einem 2—2wertigen Salz hätte man

$$\log f = -4.0{\cdot}357\,\sqrt{\Sigma c\nu^2}\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ 3d)$$

Je größer der Faktor vor der Wurzel ist, desto kleiner muß bei hochverdünnten Lösungen von gleicher molarer Konzentration die Aktivität ihrer Ionen sein.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die obigen Ausdrücke, in welchen die Durchmesser der Ionen gegenüber ihrem Anziehungsbereich vernachlässigt sind, gelten infolgedessen nur für die verdünntesten Lösungen. Es zeigen sich daher gewöhnlich schon im Bereich von einigen Hundertstel Molen pro Liter Abweichungen von den obigen Grenzformeln, die im wesentlichen ihre Ursache haben in dem Einfluß der Ionendurchmesser bei der gegenseitigen Ionenanziehung und in der Einwirkung der Ionen auf das Lösungsmittel, der sogenannten Hydratation der Ionen.

Auch diese Einflüsse sind von Debye und Hückel theoretisch berücksichtigt worden. An Stelle von Gl. 1 tritt dann für den Aktivitätskoeffizienten eines 1—1wertigen Salzes der Ausdruck

$$\log f = -\frac{0{\cdot}354\sqrt{2c}}{1+A\sqrt{2c}} + B.2c \quad \ldots\ldots 4)$$

worin die Konstante A eine Korrektur für den Radius der Ionen und B für die Hydratation darstellt. Das zweite Korrektionsglied wirkt dem ersten entgegen. Da es proportional der Konzentration wirkt (das erste Glied nur proportional der Wurzel aus der Konzentration) muß das Glied mit B bei höheren Konzentrationen schließlich überwiegen. In der Tat beginnt der Aktivitätskoeffizient bei höheren Konzentrationen wieder anzusteigen und wird schließlich größer als 1. Hückel findet z. B. für die Konstanten A und B an HCl, LiCl und NaCl die folgenden Werte:

	HCl	LiCl	NaCl
A	0·75	0·84	0·545
B	0·086	0·070	0·046
f = 1 bei ca.	1·55 n	1·80 n	4·50 n

Zu den Überschlagsrechnungen in verdünnten Lösungen, die für den Analytiker wichtig sind, wird gewöhnlich die einfachste Formel für den Aktivitätskoeffizienten f mit einem empirischen Faktor K ausreichen, der dann von Fall zu Fall aus einer Beobachtung zu bestimmen ist. Also:

$$\log f = -K\sqrt{\Sigma c v^2} \quad \ldots\ldots\ldots 5)$$

Natürlich beherrscht die Gleichung in dieser einfachen Form nur einen relativ kleinen Konzentrationsbereich.

Um die Verwendung des Aktivitätskoeffizienten zu praktischen Berechnungen vorzubereiten, wollen wir uns zunächst darüber orientieren, was man unter dem Löslichkeitsprodukt eines Salzes versteht.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Das Löslichkeitsprodukt.

In der gesättigen Lösung eines starken Elektrolyten haben wir zwischen den Ionen im Kristallgitter des Bodenkörpers und den Ionen in der Lösung einen dauernden Gleichgewichtszustand. Dies läßt sich in folgender Weise ausdrücken: Die Wahrscheinlichkeit, daß die Ionen aus dem Kristall in die Lösung übergehen, ist genau so groß wie die Wahrscheinlichkeit des umgekehrten Vorganges. Während nun die Wahrscheinlichkeit, daß der Kristall Ionen in die Lösung sendet, entsprechend der konstanten Energie seines Gitters eine konstante Größe darstellt, muß anderseits die Wahrscheinlichkeit, daß ein Ion aus der Lösung in den Kristall übergeht, seinem osmotischen Drucke proportional angenommen werden, oder der damit gleichwertigen Aktivität C . f des Ions.

Auf diese Weise gelangt man zu dem Satze: Das Aktivitätenprodukt aller Ionen einer gesättigten Lösung eines starken Elektrolyten ist bei gegebener Temperatur konstant. Betrachten wir als Beispiel zunächst eine gesättigte Lösung von Bariumsulfat. Die Konstanz des Aktivitätenproduktes verlangt:

$$(Ba^{\cdot\cdot})\, f_{Ba}\, (SO_4'')\, f_{SO_4} = K = (Ba^{\cdot\cdot})\, (SO_4'')\, f^2 \quad \ldots 1)$$

wenn wir mit einem mittleren Aktivitätskoeffizienten f für beide Ionen rechnen. Solange das Aktivitätenprodukt nicht erreicht ist, wirkt die Flüssigkeit lösend auf den Bodenkörper.

a) Wirkung eines fremdionigen Zusatzes. Durch einen fremdionigen Zusatz wird die Aktivität f der zur Sättigung gelösten Ionen vermindert. Diese Änderung muß der Bodenkörper dadurch ausgleichen, daß er weitere Ionen in die Lösung sendet, bis die Konstanz des Aktivitätenproduktes wieder hergestellt ist.

Fremdionige Zusätze wirken also lösend, und zwar um so mehr, je höher die Wertigkeit der zugesetzten Ionen ist.

b) Wirkung eines gleichionigen Zusatzes. Die Konstanz des Aktivitätenproduktes bedingt, daß ein gleichioniger Zusatz zu einer gesättigten Lösung die Löslichkeit der übrigen Ionen vermindert, so müßte in unserem Beispiel ein Überschuß von Bariumchlorid infolge der Vergrößerung des Faktors ($Ba^{\cdot\cdot}$) eine entsprechende Verminderung von (SO_4'') durch Fällung von Bariumsulfat zur Folge haben.

Allerdings bedingt der Überschuß des Fällungsmittels eine Verminderung des Aktivitätskoeffizienten f. Dieser Effekt tritt jedoch gegenüber der enormen relativen Vermehrung der Ba-Ionen, die selbst ein ganz kleiner Überschuß von $BaCl_2$ bedingt, ganz in den Hintergrund.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Bei größerer Löslichkeit des Bodenkörpers könnte aber doch der Fall eintreten, daß die Vergrößerung der Konzentration C eines Ions und die Verminderung seines Aktivitätskoeffizienten f, die der Überschuß des Fällungsmittels mit sich bringt, einander gerade die Wage halten. Ja es könnte unter Umständen die Verminderung von f überwiegen. Ein weiterer Zusatz des Fällungsmittels müßte dann lösend auf den Bodenkörper einwirken.

Wenn daher nicht besondere Gründe anders gebieten, führen wir die Fällungen in der Analyse mit einem geringen Überschuß des Fällungsmittels aus und vermeiden fremdionige Zusätze, besonders solche mit höherwertigen Ionen.

Es ist nun nach einem früheren, von Ostwald herrührenden Vorschlag üblich, das Produkt aller zur Sättigung gelösten Ionen, im obigen Beispiel also

$$(Ba^{\cdot\cdot})\,(SO_4'') = L \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 2)$$

als Löslichkeitsprodukt L zu bezeichnen. Bei einem so schwer löslichen Salz, wie $BaSO_4$, sind in der rein wässerigen Lösung die Aktivitätskoeffizienten f nur sehr wenig kleiner als 1, so daß man in erster Näherung setzen kann:

$$L = K = \text{Konst.} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 3)$$

Um eine einfache rohe Schätzung der Löslichkeitsverminderung durch einen gleichionigen Zusatz zu ermöglichen, wendet man vielfach die Gl. 3 auch noch auf die mit überschüssigem Fällungsmittel versetzte Lösung an. Das heißt, man rechnet so, als ob die Aktivitätskoeffizienten den Wert 1 beibehielten. Für eine Anzahl der wichtigsten analytischen Niederschläge sind in der folgenden Tabelle die Löslichkeiten und die Ostwaldschen Löslichkeitsprodukte zusammengestellt.

Die Berechnung des Löslichkeitsproduktes wollen wir an zwei Beispielen zeigen:

1. Das Löslichkeitsprodukt von Bariumsulfat $BaSO_4$

$$(Ba^{\cdot\cdot})\,(SO_4'') = L$$

Nach der Tabelle beträgt die molare Löslichkeit des Bariumsulfats $1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ Mole pro Liter. Infolge der totalen Ionisation des Salzes sind im Liter der Lösung je $1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ Grammionen $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' vorhanden, so daß:

$$L = (Ba^{\cdot\cdot})(SO_4'') = (1{\cdot}1 \cdot 10^{-5})(1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}) = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Löslichkeiten und Löslichkeitsprodukte bei gewöhnlicher Temperatur.

Formel	Gramm gelösten Stoffes in 1000 *ccm* H_2O	Lm Mole gelöst in 1000 *ccm* H_2O	Lp Löslichkeits-produkt
Ag_2O	$2{\cdot}1.10^{-2}$	$9{\cdot}0.10^{-5}$	—
AgBr	$1{\cdot}1.10^{-4}$	$5{\cdot}9.10^{-7}$	$3{\cdot}5.10^{-13}$
AgCN	$4{\cdot}3.10^{-5}$	$3{\cdot}2.10^{-7}$	$1{\cdot}0.10^{-13}$
AgCNS	$1{\cdot}4.10^{-4}$	$8{\cdot}4.10^{-7}$	$7{\cdot}1.10^{-13}$
AgCl	$1{\cdot}5.10^{-3}$	$1{\cdot}1.10^{-5}$	$1{\cdot}2.10^{-10}$
Ag_2CrO_4	$2{\cdot}5.10^{-2}$	$7{\cdot}5.10^{-5}$	$1{\cdot}7.10^{-12}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$8{\cdot}3.10^{-2}$	$1{\cdot}9.10^{-4}$	$2{\cdot}7.10^{-11}$
AgJ	$3{\cdot}0.10^{-6}$	$1{\cdot}3.10^{-8}$	$1{\cdot}7.10^{-16}$
$AgJO_3$	$4{\cdot}4.10^{-2}$	$1{\cdot}5.10^{-4}$	$2{\cdot}3.10^{-8}$
Ag_3PO_4	$6{\cdot}5.10^{-3}$	$1{\cdot}6.10^{-5}$	$1{\cdot}8.10^{-18}$
Ag_2SO_4	8·0	$2{\cdot}6.10^{-2}$	$7{\cdot}0.10^{-5}$
BaF_2	$16{\cdot}3.10^{-1}$	$9{\cdot}3.10^{-3}$	$1{\cdot}7.10^{-7}$
$BaCrO_4$	$3{\cdot}8.10^{-3}$	$1{\cdot}5.10^{-5}$	$2{\cdot}3.10^{-10}$
$BaSO_4$	$2{\cdot}5.10^{-3}$	$1{\cdot}1.10^{-5}$	$1{\cdot}2.10^{-10}$
$CaCO_3$	$6{\cdot}2.10^{-2}$	$6{\cdot}2.10^{-4}$	$1{\cdot}0.10^{-8}$ [1]
CaF_2	$1{\cdot}6.10^{-2}$	$2{\cdot}6.10^{-4}$	$1{\cdot}3.10^{-11}$
CaC_2O_4	$0{\cdot}8.10^{-2}$	$6{\cdot}2.10^{-5}$	$3{\cdot}8.10^{-9}$
$CaCrO_4$	22·8	$1{\cdot}5.10^{-1}$	$2{\cdot}3.10^{-2}$
$CaSO_4$	2·0	$1{\cdot}5.10^{-2}$	$2{\cdot}3.10^{-4}$
$Cu_2(CNS)_2$	$5{\cdot}10^{-4}$	$2{\cdot}1.10^{-6}$	—
Cu_2Cl_2	$1{\cdot}2.10^{-1}$	$0{\cdot}6.10^{-3}$	—
Cu_2J_2	$3{\cdot}0.10^{-4}$	$0{\cdot}8.10^{-6}$	—
$K_2(PtCl_6)$	11·2	$2{\cdot}3.10^{-2}$	$4{\cdot}9.10^{-5}$
Hg_2Br_2	$3{\cdot}9.10^{-5}$	$6{\cdot}9.10^{-8}$	—
Hg_2Cl_2	$3{\cdot}8.10^{-4}$	$8{\cdot}0.10^{-7}$	—
Hg_2J_2	$2{\cdot}0.10^{-7}$	$3{\cdot}1.10^{-10}$	—
$PbBr_2$	9·74	$2{\cdot}7.10^{-2}$	$7{\cdot}9.10^{-5}$

[1]) Im Gleichgewicht mit Luft von 0·032% CO_2, wobei $(CO_3)'' = 0{\cdot}16.10^{-4}$ wird. Über den Einfluß des CO_2-Gehaltes der Luft auf die Löslichkeit des $CaCO_3$ siehe J. Johnston und E. D. Williamson, J. Amer. Ch. Soc. 38, 975 (1916).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Formel	Gramm gelösten Stoffes in 1000 *ccm* H_2O	Lm Mole gelöst in 1000 *ccm* H_2O	Lp Löslichkeits-produkt
$PbCl_2$	$10{\cdot}8$	$3{\cdot}9.10^{-2}$	$2{\cdot}4.10^{-4}$
$PbCO_3$	$1{\cdot}1.10^{-3}$	$4{\cdot}1.10^{-6}$	$1{\cdot}7.10^{-11}$
PbJ_2	$0{\cdot}68$	$1{\cdot}5.10^{-3}$	$1{\cdot}4.10^{-8}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$1{\cdot}4.10^{-4}$	$1{\cdot}7.10^{-7}$	$1{\cdot}5.10^{-32}$
$PbSO_4$	$4{\cdot}2.10^{-2}$	$1{\cdot}5.10^{-4}$	$2{\cdot}3.10^{-8}$
SrF_2	$11{\cdot}7.10^{-2}$	$9{\cdot}3.10^{-4}$	$1{\cdot}7.10^{-10}$
SrC_2O_4	$6{\cdot}6.10^{-2}$	$3{\cdot}8.10^{-4}$	$1{\cdot}4.10^{-7}$
$SrCO_3$	$1{\cdot}0.10^{-2}$	$6{\cdot}8.10^{-5}$	$4{\cdot}6.10^{-9}$
$SrSO_4$	$1{\cdot}1.10^{-1}$	$6{\cdot}0.10^{-4}$	$3{\cdot}6.10^{-7}$
TlBr	$4{\cdot}8.10^{-1}$	$1{\cdot}7.10^{-3}$	$2{\cdot}9.10^{-6}$
TlCNS	$3{\cdot}16$	$1{\cdot}2.10^{-2}$	$1{\cdot}4.10^{-4}$
TlCl	$3{\cdot}4$	$1{\cdot}4.10^{-2}$	$2{\cdot}0.10^{-4}$
TlJ	$6{\cdot}4.10^{-2}$	$1{\cdot}9.10^{-4}$	$3{\cdot}6.10^{-8}$

Zahlreiche weitere Beispiele sind von W. Böttger berechnet worden.[1])

2. Das Löslichkeitsprodukt von Silberchromat Ag_2CrO_3. Das Molekül dissoziiert nach dem Schema:

$$Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2\,Ag^{\cdot} + CrO_4''$$

Danach ist die CrO_4''-Konzentration gleich der molaren Löslichkeit des Salzes und die $Ag^{\cdot}$-Konzentration doppelt so groß, da von einem Mol des Salzes zwei $Ag^{\cdot}$-Ionen gebildet werden:

$$(CrO_4'') = L = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$$

$$(Ag^{\cdot}) = L = 15 \cdot 10^{-5}$$

Somit erhält man für das Löslichkeitsprodukt des Silberchromats

$$Lp = (Ag^{\cdot})^2\,(CrO_4'') = 225 \cdot 10^{-10} \cdot 7{\cdot}5 \cdot 10^{-5} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-12}$$

Am Beispiel des Bariumsulfats wollen wir noch die Löslichkeitsverminderung durch einen gleichionigen Zusatz mit Hilfe des

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalische Tabellen, II, 1181 (1923).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Löslichkeitsproduktes berechnen. Welches ist die Löslichkeit von SO_4-Ion, wenn $BaSO_4$ in 0·01-m $BaCl_2$ erzeugt wird? Aus

$$Lp = (Ba^{\cdot\cdot})\,(SO_4'') = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$$

folgt mit $\quad (Ba^{\cdot\cdot}) = 0{\cdot}01, (SO_4'') = \dfrac{1{\cdot}2 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$

entsprechend $2{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ mg $BaSO_4$ pro Liter.

Um den genauen Wert zu erhalten, hätten wir die Aktivität der zur Sättigung gelösten Ionen berücksichtigen müssen. Für eine 0·01 molare Lösung eines 2—1wertigen Elektrolyten findet man nach Gl. *b*) Seite 17, für den mittleren Aktivitätskoeffizienten:

$$\log f = -\,2 \cdot 0{\cdot}357\,\sqrt{10^{-2}\,4 + 2 \cdot 10^{-2}} = -\,0{\cdot}175$$
$$f = 0{\cdot}668;\quad f^2 = 0{\cdot}446$$

Aus dem Aktivitätenprodukt

$$(Ba^{\cdot\cdot})\,.\,f\,(SO_4'')\,.\,f = K = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$$

erhält man dann für die Konzentration des gelösten SO_4-Ions

$$(SO_4'') = \frac{1{\cdot}2 \cdot 10^{-10}}{f^2\,(Ba^{\cdot\cdot})} = \frac{1{\cdot}2 \cdot 10^{-2}}{0{\cdot}446 \cdot 10^{-2}} = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-8},$$

entsprechend $6{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$ mg $BaSO_4$ pro Liter.

Der oben berechnete Wert ist zwar erheblich zu klein. Immerhin zeigt das Beispiel, daß wir uns nach der einfachen Rechnungsweise mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes über die mögliche Größenordnung von Waschverlusten bei der Reinigung analytischer Niederschläge orientieren können.

Die praktische Verwertung des Aktivitätskoeffizienten zur Berechnung von Löslichkeitsbeeinflussungen soll noch an einigen Beispielen mit Verwendung der theoretischen Gl. 3 gezeigt werden.

1. Die Löslichkeit C_0 von TlCl in reinem Wasser beträgt bei Zimmertemperatur $16{\cdot}12 \cdot 10^{-3}$ Mole pro Liter. Wie groß wird sie in 0·1n KNO_3?

Durch einen fremdionigen Zusatz erfährt die Aktivität der Ionen eine Verminderung. Der Bodenkörper muß nun so viel neue Ionen in die Lösung senden, bis die Aktivitätsverminderung durch eine entsprechende Konzentrationsvermehrung ausgeglichen ist. Die Gesamtkonzentration erreicht also mindestens $0{\cdot}1 + 0{\cdot}01612$. Mit diesem genäherten Werte berechnen wir nun den Aktivitätskoeffizienten der Lösung nach Gl. 3

$$\log f = -\,0{\cdot}357\,\sqrt{2 \cdot 0{\cdot}11612};\quad f = 0{\cdot}67$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Ferner ergibt sich für den Koeffizienten der reinen Lösung:

$$\log f_o = -0{\cdot}357\sqrt{2 . 0{\cdot}01612};\ fo = 0{\cdot}86.$$

Zur Bestimmung der gesuchten Löslichkeit C der Thalliumionen in der Nitratlösung haben wir nur die Aktivität der Thalliumionen in der reinen und nitrathaltigen Lösung zu vergleichen:

$$Co\ fo = C\ f;\ 16{\cdot}12 \cdot 10^{-3} \cdot 0{\cdot}86 = C\ 0{\cdot}67$$

Daraus folgt sofort

$$C = 16{\cdot}12 \cdot 10^{-3}\ \frac{0{\cdot}86}{0{\cdot}67} = 20{\cdot}7\ \text{Millimole}$$

in genügender Übereinstimmung mit dem von Noyes beobachteten Wert von 19·61 Millimolen pro Liter.

In 0·05 n KNO_3 berechnet sich in ganz analoger Weise die Löslichkeit des TlCl zu 18·7 Millimolen, während der Versuch 18·2 ergeben hat.

2. Wie groß ist die Löslichkeit von TlCl in 0·1 n KCl? Das Aktivitätsprodukt der Ionen einer gesättigten Lösung muß, wie schon erläutert wurde, eine konstante Größe sein.

$$(C_{Tl} . f)(C_{Cl} . f) = K$$

In dem Kaliumchlorid muß infolgedessen die Löslichkeit der Thalloionen gegenüber wässeriger Lösung ganz erheblich vermindert sein. Wir bestimmen daher die Aktivität der Ionen nur aus der Konzentration des Kaliumchlorids und vernachlässigen hier das Thalliumchlorid:

$$\log f = -0{\cdot}357\sqrt{2 \cdot 0{\cdot}1};\ f = 0{\cdot}69$$

Nun vergleichen wir das Aktivitätsprodukt der Ionen des Thalliumchlorids in der chloridhaltigen und der reinen Lösung. Setzen wir der Bequemlichkeit halber die Konzentrationen in Millimolen, so folgt:

$$(100 + C)\ f . C . f = 16{\cdot}12^2 . fo^2$$

Daraus folgt sofort für die gesuchte Löslichkeit, wenn wir C gegen 100 vernachlässigen.

$$C = \frac{16{\cdot}12^2}{100} \cdot \left(\frac{fo}{f}\right)^2 = \frac{256}{100}\left(\frac{0{\cdot}86}{0{\cdot}69}\right)^2 = 3{\cdot}98$$

in genügender Übereinstimmung mit dem von Noyes beobachteten Werte von 3·97 Millimolen pro Liter.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Ionenreaktionen.

Heute bestehen wohl kaum mehr Zweifel darüber, daß alle chemischen Bindungskräfte elektrischer Natur sind.

Bei den Umsetzungen zwischen verdünnten Salzlösungen handelt es sich fast immer um typische Ionenreaktionen, da die meisten Salze in wässeriger Lösung total in Ionen gespalten sind. So beschränkt sich z. B. die Bildung von Silberchlorid aus Kochsalz und Silbernitrat nach

$$\underline{Na^{\cdot} + Cl} + \underline{Ag^{\cdot} + NO_3'} \rightarrow AgCl + \underline{Na^{\cdot} + NO_3'}$$

auf die Ionenreaktion:

$$Cl' + Ag^{\cdot} \rightarrow AgCl$$

während das Na-Ion und das NO_3-Ion praktisch unverändert bleiben (sie sind jetzt in einer ionenärmeren Umgebung) und an der Fällung nicht teilnehmen.

Nur solche Chlorverbindungen geben mit Silberion einen Niederschlag von Chlorsilber, die in der wässerigen Lösung Chlorionen bilden. Mit Kaliumchlorat, welches nach der Gleichung

$$KClO_3 \rightarrow K^{\cdot} + ClO_3'$$

ionisiert, bildet sich kein Chlorsilber. Erst nachdem das Chloration zum Chloridion reduziert worden ist, z. B. mit Zink in schwefelsaurer Lösung nach:

$$ClO_3' + 6\,H^{\cdot} + 3\,Zn \rightarrow 3\,Zn^{\cdot\cdot} + 3\,H_2O + Cl',$$

gibt die Lösung mit Silberion die weiße käsige Fällung von Silberchlorid.

Ferner erscheinen auch viele Oxydationen und Reduktionen als typische Ionenreaktionen. So die Verdrängung eines edlen Metalls aus seinen Salzen durch ein unedles Metall.

Zum Beispiel:

$$Pb^{\cdot\cdot} + Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + Pb$$

Oder die Oxydation eines Ions mit einem Halogen. Z. B. die Oxydation von Ferroion mit Chlor:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + Cl_2 \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Cl$$

Nur selten werden diese Ionenreaktionen durch die übrigen, noch in der Lösung befindlichen Ionen beeinflußt. Wir erleichtern uns somit die Formulierung der Vorgänge, wenn wir die nicht reagierenden Ionen weglassen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Vom Bau der Ionen.

Eine Reihe wichtiger, allgemeiner Gesichtspunkte über die Bildung und das chemische Verhalten der Ionen ergeben sich aus dem Rutherford-Bohrschen Atommodell. Nach den Vorstellungen jener Forscher besteht jedes Atom aus einem positiv geladenen Kern, per von einer Anzahl elektronegativer Elementarladungen, den sogenannten Elektronen, umkreist wird. Die Anordnung ist also vergleichbar mit einer zentralen Sonne und ihren Planeten, wobei die Planeten des Atomkerns aus den einander vollkommen gleichwertigen, Elektronen bestehen. Diese universellen Bausteine der Materie besitzen nur $\frac{1}{1800}$. der Masse des Wasserstoffatoms. In dem positiv elektrischen Kern ist die Masse des Atoms auf einen winzigen Raumteil im Zentrum des Atomgebäudes konzentriert. Während sich nämlich der Durchmesser der Atome in der Größenordnung von 10^{-8} *cm* bewegt, muß der Kerndurchmesser in der Größenordnung 10^{-12} *cm* sein. Unter dem Einfluß der ungeheuren Anziehungskräfte, die der Kern auf die Elektronen ausübt, umlaufen diese den Kern mit enormen Tourenzahlen und sichern dem ganzen System eine außerordentlich große Stabilität.

Trotzdem hat man sich die Wirkungssphäre des Atoms nicht vollkommen scharf durch die äußersten Elektronen abgegrenzt vorzustellen und besonders bei großen Atomen nicht starr, sondern merklich deformierbar durch sehr starke Atomfelder. Je nach der Art der Messung kann daher der Durchmesser der Wirkungssphäre etwas verschieden gefunden werden.

In der Reihe der Elemente bildet das Wasserstoffatom, als das am einfachsten gebaute, das natürliche Anfangsglied. Es besteht aus einem einfach positiven Kern, der von einem einzigen Elektron umkreist wird.

Die ihrem Bau nach aufeinanderfolgenden Elemente sind gekennzeichnet durch je eine weitere Kernladung und dementsprechend je ein weiteres Elektron in der äußeren Sphäre. Die Zahl der Kernladungen eines neutralen Atoms, welche zugleich auch die Zahl seiner Außenelektronen darstellt, wird seine Ordnungszahl genannt.

Unter diesen Elektronen lassen sich mehr oder weniger deutlich gewisse Gruppen unterscheiden, die ähnliche Bindungsfestigkeit aufweisen. So kann das äußere Elektronensystem, bestehend aus einer Anzahl von Elektronenschalen, aufgefaßt werden. Im Bau dieser Schalen, in den Bewegungsmöglichkeiten der Elektronen innerhalb ihrer Niveauflächen und senkrecht dazu werden die Eigenschaften des Atoms begründet sein. Für das chemische Verhalten kommen jedenfalls nur die äußersten Elektronen des Systems in Betracht, welche von allen am lockersten gebunden sind.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

An der Elektronenschale eines Elementes lassen sich durch Energiezufuhr vorübergehende und dauernde Veränderungen hervorrufen. Hier wollen wir nur die dauernden Veränderungen betrachten, welche nach W. Kossel[1]) die Elektrovalenzen der Elemente erklären.

a) Positive Valenz: Der Austritt des am leichtesten abreißbaren Elektrons aus der Elektronenschale eines neutralen Atoms entspricht nach W. Kossel der Bildung eines einwertig positiven Ions (überschüssige Ladung des positiven Kerns). Der Austritt eines weiteren Elektrons (wiederum das am leichtesten abreißbare) entspricht der Bildung eines zweiwertig positiven Ions etc.

Mit steigender positiver Valenz nimmt das Bindevermögen für negative Ionen sehr rasch zu wegen der steigenden Anziehungskraft des Ions und seines gleichzeitig abnehmenden Durchmessers. Bei der vierten Valenz ist die Bindekraft für einwertige negative Ionen bereits so groß geworden, daß die resultierenden Verbindungen in Wasser nicht mehr merklich ionisiert werden.

b) Negative Valenz: Die Anlagerung eines zusätzlichen Elektrons an die Elektronenschale eines neutralen Atoms entspricht nach W. Kossel der Bildung eines einwertig negativen Ions. Der Anlagerung eines zweiten Elektrons entspricht die Bildung eines zweiwertig negativen Ions. Zur Anlagerung von mehreren Elektronen an die Schale eines neutralen Atoms scheint jedoch im allgemeinen wenig Neigung zu bestehen.

Unter den Elektronenschalen der neutralen Atome stellen diejenigen der Edelgase jeweilen ein Maximum der Stabilität dar. W. Kossel hat nur gezeigt, daß viele Elemente bei der Ionenbildung ihre Elektronenschale derart verändern, daß sie mit der Elektronenzahl des nächststehenden Edelgases übereinstimmt.

(Außer den Edelgasschalen muß es noch verschiedene andere Elektronenanordnungen geben, die sich durch besondere Stabilität auszeichnen, da es eine Reihe beständiger Ionen gibt, die keine Edelgasschalen besitzen.)

Betrachten wir zu dem Zwecke kurz die sieben Elemente, die nach ihren Ordnungszahlen zwischen Neon (Ordnungszahl 10) und Argon (Ordnungszahl 18) liegen. So geben Natrium (11), Magnesium (12), Aluminium (13) bei der Ionenbildung 1, 2, respektive 3 Elektronen ab und bauen damit ihre Elektronenschalen zur Neonschale ab. Silizium (14) hält sich in der Mitte zwischen Neon und Argon. Es scheint eher den Abbau zur Neonschale zu bevorzugen. Wegen der hohen Wertigkeit kann es keine selbständigen Ionen bilden.

[1]) Vgl. Deutsch. Physik. Ges. 16, 899 und 953 (1914). Ferner Valenzkräfte und Röntgenspektren (1921).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Phosphor (15) kann bis dreiwertig negativ und bis fünfwertig positiv werden. Schwefel (16) bis zweiwertig negativ und bis sechswertig positiv und Chlor (17) einwertig negativ und bis siebenwertig positiv.

Bildung von komplexen Ionen.

Die Deutung der Elektrovalenzen nach W. Kossel macht es ohne weiteres verständlich, daß ein Ion eines Neutralmoleküls sehr wohl befähigt sein kann:

a) weitere Ionen durch sein elektrisches Feld anzuziehen und zur Bildung eines komplexen Ions anzulagern. Zum Beispiel:

$$AuCl_3 + Cl' \rightarrow AuCl_4'$$
$$Fe(CN)_2 + 4\,CN' \rightarrow Fe(CN)_6''''$$
$$Ag(CN) + CN' \rightarrow Ag(CN)_2'$$
$$As_2S_5 + 3\,S'' \rightarrow 2\,(AsS_4)'''$$

Der Umstand, daß die angelagerten Ionen in der wässerigen Lösung nicht wieder abdissoziieren, sondern daß vielmehr die gebildeten Komplexe neue, zum Teil äußerst beständige Ionen darstellen, liegt jedenfalls begründet in der Art, wie die Ionen an den Neutralteil des Komplexes angelagert sind. Die Bindung ist offenbar derart, daß äußere elektrische Kräfte keinen merklichen Einfluß darauf auszuüben vermögen. Eine solche Bindung wird als homöopolar, unpolar oder unitarisch bezeichnet. Es fällt auf, daß vor allem die schwachen Anionen zur Anlagerung unter Komplexbildung befähigt sind. Man hat zur Erklärung der unpolaren Bindung angenommen, daß die Elektronenschalen benachbarter Kerne teilweise ineinandertauchen, derart, daß beide Kerne von einzelnen Elektronen umkreist werden. Auf diese Weise könnte man sich das Zustandekommen einer festen Bindung mit geringer elektrischer Wirkung nach außen vorstellen.

b) Ein Ion oder ein Neutralmolekül kann auch zur Anlagerung eines weiteren Neutralmoleküls befähigt sein. Zum Beispiel:

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$$
$$Zn'' + 6\,NH_3 \rightarrow Zn(NH_3)''$$
$$J' + J_2 \rightarrow J_3'$$
$$H' + H_2O \rightarrow H_3O'$$

Neutralmoleküle ohne Salzcharakter neigen zur Anlagerung an Ionen oder Salze, wenn sie vom elektrischen Felde merklich beeinflußt werden. Das ist der Fall, wenn die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen der Verbindung nicht zusammenfallen. Debye bezeichnet solche Stoffe als Dipolsubstanzen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die elektrische Polarisierbarkeit einer Verbindung wird durch ihr elektrisches Moment gemessen. Die Zahl der an gelagerten Dipolmoleküle wählt das Ion durch Bildung einer Anordnung von optimaler Stabilität aus, manchmal wohl auch durch Bildung der dichtesten Packung um das zentrale Ion herum.

Sehr schön zeigen sich diese Verhältnisse bei den von Werner untersuchten Ammoniakverbindungen des vierwertigen Platins:

$$[Pt(NH_3)_6]^{\cdots\cdot}; [Pt(NH_3)_5Cl]^{\cdots}; [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{\cdot\cdot}; [Pt(NH_3)_3Cl_3]^{\cdot}; \underset{\text{neutral}}{[Pt(NH_3)_2Cl_4]}; [Pt(NH_3)Cl_5]'; [PtCl_6]''$$

Wie man sieht, ist die totale Sättigungskapazität des Pt-Ions 6. Das neutrale Ammoniak spielt sozusagen die Rolle eines Füllmaterials, während sich die Valenz des resultierenden Komplexes aus der Differenz der vier positiven Platinvalenzen und negativen Chlorvalenzen ergibt. Ein ganz analoges Verhalten zeigt die Reihe:

$$[Co(NH_3)_6]^{\cdots}; \left[Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot}; \left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]^{\cdot}; \underset{\text{neutral}}{\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]}$$

Die Sättigungskapazität 6 wird sehr häufig bei komplexen Ionen angetroffen; sie ist auch für viele Salze die maximale Zahl der addierbaren Moleküle Kristallwasser.

Wenn ein Ion irgend eine Dipolsubstanz addiert, so wird dadurch sein elektrischer Charakter nicht verändert, wohl aber zeigt sich eine veränderte Bindefestigkeit der Valenzelektronen. Das erkennt man z. B. an dem Einfluß, welchen die Dipolsubstanzen auf die elektrolytische Abscheidung der Ionen ausüben.

Die Beständigkeit der komplexen Ionen ist sehr verschieden. Viele dissoziieren beim Verdünnen ihrer konzentrierten, wässerigen Lösung weitgehend in ihre Komponenten. So zerfällt z. B. das komplexe Salz, das beim Auflösen von Jodsilber in überschüssiger Jodkaliumlösung entsteht $[AgJ_3]K_2$, beim Verdünnen der konzentrierten Lösung mit Wasser vollständig nach der Gleichung

$$[AgJ_3]K_2 \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + 2\,J' + AgJ$$

in Jodkalium und Jodsilber, das ausfällt.

In der konzentrierten Lösung sind nun äußerst wenig Silberionen vorhanden, das komplexe Ion dissoziiert nur spurenweise im Sinne der Gleichung,

$$[AgJ_3]^{--} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 3\,J'$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

denn beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bildet sich kein oder nur eine Spur von Schwefelsilber; die Lösung färbt sich gar nicht oder höchstens schwach bräunlich.[1])

Die Komplexsalze, die aus Neutralsalzen starker Säuren bestehen, dissoziieren in verdünnter wässeriger Lösung weitgehend in ihre Komponenten.

Löst man das Cuprokaliumcyanid bei Gegenwart von etwas Cyankalium in Wasser, so enthält die Lösung so wenig Cu-Ionen, daß selbst in stark verdünnter Lösung Schwefelwasserstoff keine Fällung von Schwefelkupfer erzeugt, nur aus den verdünntesten, reinwässerigen Lösungen entsteht eine Fällung. Das $[Cu(CN)_3]K_2$ ist ein weit beständigeres Komplexsalz als das oben erwähnte $[AgJ_3]K_2$. Noch viel beständiger als das Cuprokaliumcyanid ist das vorhin erwähnte Kaliumferrocyanid und das Kobaltikaliumcyanid; selbst in den verdünntesten Lösungen gelingt es nicht, Eisen- bzw. Kobaltionen nachzuweisen.

Es sind insbesondere die schwachen Säuren und Basen, die zur Bildung von beständigen komplexen Ionen von charakteristischen Eigenschaften befähigt sind.

Nachweis von Säuren und Basen.[2])

Zum Nachweis von Säuren und Basen, also zur Erkennung von H-Ionen und OH-Ionen, werden gewöhnlich Farbstoffindikatoren verwendet. Das sind schwache Säuren oder Basen, die in freiem Zustand anders gefärbt sind als ihre Salze.

Der Farbenwechsel ist bei den wichtigsten Indikatoren auf eine innere strukturelle Umlagerung zurückzuführen.[3]) Wir haben also zwei verschieden gefärbte tautomere Formen des Indikators anzunehmen, deren Gleichgewicht in der Lösung durch Wasserstoffion verschoben werden kann. Um die spezifische Wirkung der Wasserstoffionen zu verstehen, stellen wir uns vor, daß bei der Bildung der sauren Form des Indikators entsprechend H-Ionen verbraucht werden. Das quantitative Verhalten der Indikatoren läßt sich dann verstehen, wenn man sie nach dem Vorschlag von W. Ostwald[4]) als schwache Säuren oder Basen auffaßt, die dem Massenwirkungsgesetz folgen.

Betrachten wir als Beispiel das Verhalten von Methylorange, welches einen der wichtigsten Indikatoren zum Nachweis starker und

---

[1]) Erhöht man aber die Konzentration der S-Ionen, indem man an Stelle der sehr schwach dissoziierenden Schwefelwasserstoffsäure stark dissoziierendes Alkalisulfid zusetzt, so entsteht sofort ein dicker schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber.

[2]) Vgl. I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbenindikatoren.

[3]) Hantzsch, Z. phys. Ch. 72, 362 (1910). Siehe auch Ber. 50, 1413 (1917).

[4]) Lehrb. der allgem. Ch., I, 799 (1891).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

mittelstarker Säuren darstellt. Methylorange stellt eine einwertige Säure von mittlerer Stärke dar, die wir der Einfachheit halber mit MH bezeichnen wollen.

Die Lösung der freien Säure ist rot gefärbt, diejenige seiner Alkalisalze dagegen intensiv gelb.

In ganz verdünnter wässeriger Lösung dissoziiert die freie Indikatorsäure zum großen Teil nach der Gleichung

$$\underset{\text{rot}}{MH} \rightleftarrows H^{\cdot} + \underset{\text{gelb}}{M'} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 1)$$

Da die Lösung den Indikator überwiegend in der Form von M'-Ionen enthält, erscheint sie gelb gefärbt mit einem Stich gegen rot.

Durch Zusatz von wenigen Tropfen einer starken 0·1-n Säure gelangen jedoch genügend H-Ionen in die Lösung, um das Gleichgewicht von Gl. 1 so weit nach links zu verschieben, daß die Farbe deutlich nach rot umschlägt infolge der vermehrten Bildung von roten MH-Molekeln.

Wenn durch sorgfältigen Zusatz von Säure die Dissoziation nur so weit zurückgedrängt wird, daß die rot gefärbte freie Säure und das gelbe Anion M' in gleicher Konzentration vorhanden sind, so beobachtet man als Mischfarbe von gelb und rot ein typisches Orange. Dies ist die sogenannte Umschlagsfarbe des Indikators.

Ein Indikator, der zur Hälfte aus dem freien Zustand in sein Salz umgewandelt ist, befindet sich auf dem Umschlagspunkt. Für die zugehörige Azidität, resp. Alkalität besitzt ein Indikator die größte Empfindlichkeit.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gl. 1 führt zu

$$K = \frac{(M')(H^{\cdot})}{(MH)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 2)$$

Das heißt: Das Verhältnis der sauren zur basischen Form des Indikators ist proportional der H-Konzentration der Lösung.

Für die Azidität des Umschlagspunktes, wo $(M') = (MH)$, erhält man

$$\underset{\text{Umschl.}}{(H^{\cdot})} = K_{MH}$$

das heißt: Die Gleichgewichtskonstante ist der numerische Wert der Azidität beim Umschlagspunkt des Indikators.

In der Maßanalyse werden wir die Indikatoren ausführlicher behandeln und beschränken uns daher hier auf die Angabe von einigen wichtigen Beispielen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Indikator	P_H beim Umschlagspunkt	Farbe	Indikatorkonzentration
Methylorange		sauer: rot alkalisch: gelb	0·1 *ccm* 10‰ Lös. zu 100 *ccm*
	3·6	orange	
Methylrot		sauer: rot alkalisch: gelb	0·1 *ccm* 10‰ Lös. zu 100 *ccm*
	5·5	gelb mit deutlicher Änderung gegen rot	
Lackmus		sauer: rot alkalisch: blau	1 *ccm* von 2%iger Lös. aus Kahlbaums Extrakt zu 100 *ccm*
	6	rot mit deutlicher Änderung gegen blau	
	7	blau mit deutlicher Änderung gegen rot	
Phenolphthalein		sauer: farblos alkalisch: rot	
	8	schwach rötlich	0·7 *ccm* 1%ige Lös. zu 100 *ccm*
	9	rötlich	

Der Neutralpunkt.

Den neutralen Zustand haben wir im chemisch reinen Wasser. Wir können nun aus der sicher vorhandenen elektrischen Leitfähigkeit des Wassers auf eine minimale Dissoziation desselben nach der Gleichung

$$HOH \rightleftarrows H^{\cdot} + OH' \quad \ldots\ldots\ldots 1)$$

schließen. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist dann:

$$\frac{(H^{\cdot})(OH')}{(H_2O)} = K \quad \ldots\ldots\ldots 2)$$

Da nun aber die Konzentration des Wassers (H_2O) = Zahl der Wassermoleküle pro Liter im reinen Wasser sowohl wie in allen

verdünnten Lösungen als konstant angesehen werden darf, vereinfacht sich Gl. 2 zu

$$(H^{\cdot})\,(OH') = K_{H_2O} = 10^{-14} \text{ (bei } 20^0 \text{ C)} \quad \ldots\ldots 3)$$

Das Ionenprodukt des Wassers ist bei gegebener Temperatur konstant. Der azidimetrische Neutralpunkt ist infolgedessen durch die Azidität des reinen Wassers gegeben. Aus Gl. 3 folgt dafür der Wert

$$(H^{\cdot}) = (OH') = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7}$$

Jede Lösung, deren H-Ionenkonzentration 10^{-7} beträgt, was gleichbedeutend ist mit einem Wasserstoffexponenten $p_H = 7$, bezeichnen wir als neutral.

Der Wasserstoffexponent.

Die Konzentration der H-Ionen verdünnter Lösungen, wie sie sehr häufig auch in der Analyse vorkommen, werden vielfach als negative Potenzen von 10 angegeben. Nach einem Vorschlag von Sörensen hat man für Lösungen, die verdünnter als normal sind, allgemein die folgende vereinfachte Bezeichnung der Azidität eingeführt. Man schreibt nur den Exponenten von 10 unter Weglassung des negativen Vorzeichens. So ist

für $(H^{\cdot}) = 10^{-1}$ der Wasserstoffexponent $p_H = 1$
$(H^{\cdot}) = 10^{-4{\cdot}6}$ „ „ $p_H = 4{\cdot}6$
$(H^{\cdot}) = a \cdot 10^{-b}$ „ „ $p_H = b - \log a$

Wenn der Wasserstoffexponent p_H größer als 7 wird, stellt er eine alkalische Lösung dar. Aus $(H^{\cdot})\,(OH') = 10^{-14}$ folgt nämlich

$$p_H + p_{OH} = 14; \quad p_{OH} = 14 - p_H$$

In 0·001-n Lauge ist $p_{OH} = 3$ und somit $p_H = 11$. Wenn der Alkaliexponent p_{OH} größer als 7 wird, stellt er eine saure Lösung dar. Man kann also wegen der Symmetrie von Gl. 3 p_H oder p_{OH} zur Angabe der Konzentration von sauren und alkalischen Lösungen verwenden. Nach dem Vorschlag von Sörensen ist die Verwendung von p_H allgemein üblich.

Hydrolyse.

Um die hydrolytischen Zersetzungen von Salzen zu verstehen, die in der Analyse eine wichtige Rolle spielen, gehen wir aus vom Ionenprodukt des Wassers:

$$(H^{\cdot})\,(OH') = 10^{-14} \text{ (bei } 20^0 \text{ C)} \quad \ldots\ldots\ldots 1)$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Diese Gleichung bringt zum Ausdruck, daß im Wasser von Zimmertemperatur eine bestimmte, wenn auch minimale Konzentration von Säure und Base nebeneinander bestehen können. Sie repräsentiert also die Grenzbedingung für den partiellen hydrolytischen Zerfall eines Salzes in lösliche freie Säure und Base.

Betrachten wir zunächst ein 1—1wertiges Salz MS, das als starker Elektrolyt zur vollständigen Ionisation in wässeriger Lösung befähigt ist, und nehmen an:

a) Das Anion S′ des Salzes bilde mit H-Ion die praktisch nicht dissoziierte freie Säure HS.

Dann erfolgt merkliche Zersetzung des Anions durch das Wasser des Lösungsmittels im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Ionisation}}{MS \rightarrow M^{\cdot} + S'} \text{ und } \underset{\text{Hydrolyse}}{S' + HOH \rightleftarrows HS + OH'} \quad \ldots 2)$$

Die Hydrolysengleichung stellt den Austausch einer Wassermolekel der Lösung gegen eine HS-Molekel dar. Durch diesen Vorgang vermehrt sich also die Konzentration der gelösten Stoffe auf Kosten des Lösungsmittels, während die Aktivität der vorhandenen Anionen dadurch, daß an Stelle von einigen S-Ionen OH-Ionen treten, keine merkliche Änderung erfährt. Die Konzentrationsvermehrung in der Lösung stellt einen freiwillig verlaufenden Vorgang dar, der um so weiter geht, je leichter das Anion S′ die Bildung der wasserähnlichen undissoziierten Säure HS zuläßt. Das heißt, je schwächer die Säure HS ist. Wir haben uns vorzustellen, daß das Anion durch eine leichtbewegliche innere Umlagerung (Tautomerie) zur Bildung der undissoziierten Säure HS befähigt wird. Wahrscheinlich erleichtert das sehr kleine H-Ion eine unpolare Bindung desselben, während die Verbindung mit dem viel größeren Metallkation rein polar anzunehmen ist und in wässeriger Lösung zu totaler Ionisation führt.

Nach dem Massenwirkungsgesetz folgt für die Gleichung der Hydrolyse:

$$K = \frac{(HS)(OH')}{(S')(HOH)}$$

oder wenn man berücksichtigt, daß die Konzentration des Wassers in allen verdünnten Lösungen als eine Konstante betrachtet werden kann (55·5 Mole H_2O pro Liter), so erhalten wir für die Hydrolysenkonstante $K_{S'}$ des Anions S′ den Ausdruck

$$K_{S'} = \frac{(HS)(OH')}{(S')} \quad \ldots 3)$$

Bildet man nun das Ionenprodukt des Wassers, indem man die OH-Konzentration aus Gl. 3 und die $H^{\cdot}$-Konzentration aus dem Dissoziationsgleichgewicht von HS entnimmt, so folgt

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$(OH')\,(H^{\cdot}) = K_w = K_{S'} \frac{(S')}{(HS)} \cdot K_{HS} \frac{(HS)}{(S')}$$

$$K_{S'} = \frac{K_w}{K_{HS}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 4)$$

Die Hydrolysenkonstante $K_{S'}$ des Anions S' ist der Quotient aus dem Ionenprodukt des Wassers K_w und der Dissoziationskonstante K_{HS} der Säure HS.

Für die OH'-Konzentration in der Lösung des hydrolysierenden Salzes MS findet man aus Gl. 3

$$(OH') = K_{S'} \frac{(S')}{(HS)} \quad \ldots\ldots\ldots 5)$$

Wenn die reine Lösung des Salzes MS vorliegt ohne Überschuß von $M^{\cdot}$ oder S', so ist $(OH') = (HS)$ und somit

$$(OH') = \sqrt{K_{S'}\,(S')} \text{ und } (H^{\cdot}) = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{HS}}{(S')}} \quad \ldots\ldots 6)$$

unter Berücksichtigung von Gl. 1 und 4.

Die Gl. 3 entspricht einer mittelstarken Hydrolyse und stellt rechnerisch den einfachsten Fall dar, der durch die folgenden beiden Näherungsannahmen charakterisiert ist:

1. Es ist angenommen, daß die Konzentration des Anions (S') durch die Hydrolyse noch nicht merklich geändert wird;

2. daß aber die resultierende Alkalität (OH') der Lösung doch schon viel größer als diejenige des reinen Wassers von $(OH') = 10^{-7}$ werde und gestattet daher die OH'-Konzentration des Wassers zu vernachlässigen.

Betrachten wir nun die Hydrolyse eines total ionisierenden 1—1wertigen Salzes MS bei der Annahme:

b) Das Kation M des Salzes bilde mit OH-Ion die praktisch nicht dissoziierte freie Base MOH.

Infolge der Symmetrie im Ionenprodukt des Wassers gelten die obigen Überlegungen für die Säure HS nun ganz entsprechend für die Base MOH. Also die Hydrolyse des Kations $M^{\cdot}$ verläuft nach der Gleichung

$$M^{\cdot} + HOH \rightleftarrows MOH + H^{\cdot}$$

Daraus ergibt sich die Hydrolysenkonstante des Kations $M^{\cdot}$

$$K_{M^{\cdot}} = \frac{K_w}{K_{MOH}} = \frac{(MOH)\,(H^{\cdot})}{(M^{\cdot})} \quad \ldots\ldots 7)$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

ferner

$$(H') = K_M \cdot \frac{(M')}{(MOH)} \quad \ldots\ldots\ldots 8)$$

In der Lösung des reinen Salzes MS ist $(MOH) = (H')$ und daher

$$(H') = \sqrt{K_M\,(M')} \quad \ldots\ldots\ldots 9)$$

Alkalisch reagieren infolge der Hydrolyse die Alkalisalze von Kohlensäure, Borsäure, Kieselsäure, salpetriger Säure, unterchloriger Säure, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff; ferner die Aluminate, Zinkate, Stannite, Stannate u. a. m. Durch Zusatz von Alkalilauge läßt sich die Hydrolyse der obigen Salze zurückdrängen.

Sauer reagieren infolge der Hydrolyse die Salze der drei- und vierwertigen Metalle mit starken Säuren, so z. B. die Ferri- und Aluminiumsalze und die Salze des Thoriums. Dann die Salze der starken Säuren mit den schwachen organischen Basen und auch diejenigen mit Ammoniak. Durch Zusatz von starken Säuren läßt sich die Hydrolyse der obigen Salze zurückdrängen.

In der folgenden Tabelle ist der Grad der hydrolytischen Spaltung α eines Ions als Funktion der Dissoziationskonstanten K_{HS} oder K_{MOH} von der entstehenden schwachen Säure oder Base und der Konzentration des hydrolysierenden Ions für Zimmertemperatur angegeben.

Dissoziationskonstante der schwachen Säure oder Base K_{HS} oder K_{MOH}	Molare Konzentration des hydrolysierenden Ions			
	1 *m*	0·1 *m*	0·01 *m*	0·001 *m*
	Hydrolysengrad des Ions			
	α	α	α	α
10^{-2}	10^{-6}	3.10^{-6}	$1{\cdot}4.10^{-5}$	$1{\cdot}1.10^{-4}$
10^{-4}	10^{-5}	3.10^{-5}	10^{-4}	3.10^{-4}
10^{-6}	10^{-4}	3.10^{-4}	10^{-3}	3.10^{-3}
10^{-8}	10^{-3}	3.10^{-3}	10^{-2}	3.10^{-2}
10^{-10}	10^{-2}	3.10^{-2}	10^{-1}	0·27

Über die Hydrolyse von einer großen Zahl von Salzen orientiert die Zusammenstellung von W. Böttger[1]).

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalische Tabellen, II, 1165 (1923).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Bei der Darstellung der hydrolytischen Vorgänge mußte es offen bleiben, ob das Wassermolekül, das bei der Hydrolyse verschwindet, aus der Lösung stammt oder bereits als Hydratwasser des Ions aufgefaßt werden muß. Solange man zwischen dem Hydratwasser und dem Wasser des Lösungsmittels ein leicht bewegliches Gleichgewicht annehmen kann, ist die Frage ohne Belang.

Anders wird die Sachlage dagegen, wenn das Hydratwasser des Ions allein reagiert. Werner[1]) hat auf die wichtige Tatsache hingewiesen, daß u. a. die beiden Salze $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ und $\left[Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]Cl_2$ in wässeriger Lösung nicht sauer reagieren, wohl aber das Salz $\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]Cl_3$ auf Grund der Hydrolyse nach folgender Gleichung

$$\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{\cdots} \rightleftarrows \left[Co\begin{matrix}OH\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 10)$$

Daß eine analoge Hydrolyse der oben erwähnten Kobaltammoniaksalze nach

$$Co(NH_3)_6^{\cdots} \rightarrow \left[Co\begin{matrix}NH_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \text{ und } \left[Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} \rightarrow \left[Co\begin{matrix}ClNH_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]^{\cdot} + H^{\cdot}$$

ausbleibt, hängt wahrscheinlich mit der geringeren Dipolnatur des Ammoniaks zusammen.

Bis dahin haben wir uns nur mit der hydrolytischen Zersetzung einzelner Ionen befaßt. Das war auch vollständig ausreichend, da wir vor der Hydrolyse stets totale Ionisation angenommen hatten.

Es liegt aber auf der Hand, daß ein individuelles Verhalten in der Hydrolyse einzelner Salze sofort zu erwarten ist, wenn die Hydrolyse schon nach partieller Ionisation des Salzes einsetzt. Und eine weitere Komplikation der Verhältnisse muß eintreten, wenn die durch Hydrolyse entstandenen Ionen als schwerlösliche Salze ausfallen.

Sehr schön läßt sich an einer konzentrierten, salzsauren Lösung von Antimonchlorid die Hydrolyse zeigen. Bei der Verdünnung mit Wasser fällt ein weißer Niederschlag von Oxychlorid aus nach der Gleichung

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'$$

der auf Zusatz von Salzsäure leicht gelöst wird und bei erneuter Verdünnung wieder ausfällt.

---

[1]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Einfluß der Temperatur auf die Hydrolyse.

In der Regel nimmt die Hydrolyse mit steigender Temperatur rasch zu. Das Ionenprodukt des Wassers zeichnet sich nämlich durch eine besonders große Temperaturempfindlichkeit aus; es wächst mit der Temperatur viel rascher als die Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und Basen, wodurch nach Gl. 4 und 7 ein Ansteigen der Hydrolysenkonstanten mit der Temperatur bedingt ist.

Will man eine Hydrolyse möglichst begünstigen, so arbeitet man in heißer, verdünnter Lösung; will man sie umgekehrt möglichst einschränken, so arbeitet man in kalter, konzentrierter Lösung.

Filtrieren und Auswaschen von Niederschlägen.

Um einen erzeugten Niederschlag weiter untersuchen zu können, muß er von der Flüssigkeit durch Filtration und Waschen mit einer geeigneten Waschflüssigkeit getrennt werden. Dabei ist die Regel zu beachten: Die Größe des Filters hat sich nach der Größe des Niederschlages und nicht nach der Größe der Flüssigkeit zu richten. Oft handelt es sich darum, einen minimalen Niederschlag aus einer großen Flüssigkeitsmenge zu sammeln. Auf einem großen Filter verteilt, würde ein sehr kleiner Niederschlag vom Anfänger sogar leicht ganz übersehen werden; auf jeden Fall würde die Verarbeitung dadurch wesentlich erschwert. Vor der Verarbeitung eines Niederschlages muß derselbe erst vollständig vom Filtrat befreit werden durch Waschen mit der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit.

Glatte Filter sollen dicht an die Trichterwand anliegen. Damit gründlich und sauber ausgewaschen werden kann, soll das Filter um etwa 5 *mm* kleiner sein als der Trichter. Mit warmem oder heißem Wasser kann ein Niederschlag viel rascher ausgewaschen werden, als mit kaltem Wasser. Sofern es die Schwerlöslichkeit des Niederschlages zuläßt, wäscht man am besten mit heißem Wasser.

Man verarbeite nicht mehr Niederschlag, als zum sicheren Nachweis der darin zu erwartenden Stoffe erforderlich ist.

Wenn das Filtrat genügend Substanz enthält zum Nachweis der darin enthaltenen Stoffe, so wird man dasselbe nicht unnötig mit dem Waschwasser verdünnen. In diesem Falle fängt man das Waschwasser gesondert auf und gießt es weg.

Äußerst fein verteilte Niederschläge, welche durch gewöhnliche Papierfilter hindurchgehen, können oft dadurch filtrierbar gemacht werden, daß man sie erst einige Zeit mit fein verteilten Fasern aus Filterpapier schüttelt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Ausgezeichnete Dienste zur Filtration von sehr feinen Niederschlägen leisten die von Zsigmondy vorgeschlagenen Kollodium-Membranfilter, durch welche die Lösung mit dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe abgesaugt wird.

Für die Verarbeitung kleiner Filtrate ist die Verwendung einer einfachen Reagenzglas-Zentrifuge vielfach der Filtration vorzuziehen. Gewöhnlich setzt sich der Niederschlag beim Zentrifugieren so kompakt zu Boden, daß die Flüssigkeit glatt davon abgegossen werden kann. Zur Reinigung wird der Niederschlag mit etwas Waschwasser aufgewirbelt und dann von neuem zentrifugiert. Dies wiederholt man, bis der Abguß aus reinem Waschwasser besteht.

Gute Dienste leistet für diese Zwecke auch eine Mikronutsche, die man sich sehr einfach in der folgenden Weise herstellt: An ein Glasrohr von ca. 7 *mm* lichter Weite setzt man einen porösen Tonpfropfen mit Hilfe von einem kurzen Stück übergezogenem Gummischlauch an. Die Stirnfläche des Pfropfens bedeckt man mit einem kleinen Scheibchen aus Filterpapier und saugt die Flüssigkeit mit der Wasserstrahlpumpe durch das Rohr ab.

Mit einem solchen Filterrohr läßt sich auch bequem eine Probe von einem geringfügigen Niederschlag aus einer großen Flüssigkeitsmenge entnehmen.

Viel Zeit und Mühe kann man sich dadurch ersparen, daß man sorgfältig darauf achtet, die Niederschläge gut filtrierbar zu erzeugen. Dann sind sie auch gut waschbar und können durch gewöhnliche Filter filtriert werden.

II. Reaktionen auf trockenem Wege.

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

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

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

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Das Zürcher Leuchtgas ist durchschnittlich wie folgt zusammengesetzt:

CO_2 =	2·0%
C_nH_{2n}[1] =	4·4%
O_2 =	0·6%
CO =	9·2%
H_2 =	49·5%
CH_4 =	27·9%
N_2 =	6·4%
	100·0

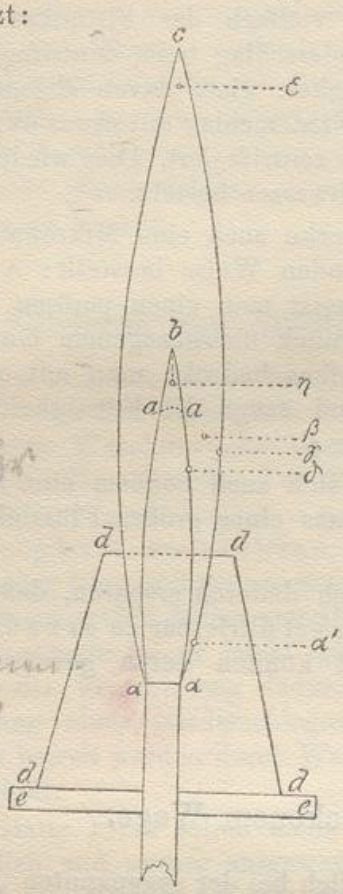


Fig. 1.

Alle diese Bestandteile, bis auf CO_2, O_2, N_2, die sich nur in geringer Menge darin finden, sind brennbar; sie sind reduzierende Substanzen. Leuchtgas verbrennt bekanntlich mit leuchtender Flamme und verdankt dieses Leuchten dem Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (C_nH_{2n}), hauptsächlich Äthylen, Propylen, Acetylen, Benzol u. a. m. Erhitzt man das Äthylen auf eine bestimmte Temperatur, so zerfällt es in Methan und Kohlenstoff:

$$C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$$

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

---

[1]) „Unter C_nH_{2n} sind hier verstanden die sogenannten schweren Kohlenwasserstoffe." Das sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe, welche dem Leuchtgas sein Leuchtvermögen erteilen; sie gehören vorwiegend der Äthylenreihe (C_2H_4 = Äthylen) an. Daneben kommen in geringerer Menge Acetylen (C_2H_2), Benzol (C_6H_6) und deren Homologen vor.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Öffnen der an jedem Bunsenbrenner unten angebrachten Zuglöcher. An einer solchen Gasflamme finden sich nach **Bunsen**[1]) folgende Teile:

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

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

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

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

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

2. Der Schmelzraum liegt bei β, etwas oberhalb des ersten Drittels der ganzen Flammenhöhe, gleichweit von der äußeren und inneren Begrenzung des Flammenmantels entfernt, wo dessen Dicke am beträchtlichsten ist. Da in diesem Raume die höchste Temperatur (ca. 1560° C) herrscht, so benützt man ihn zur Prüfung der Stoffe auf Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit.

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

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

5. Der untere Reduktionsraum liegt bei δ im inneren, dem dunklen Kegel zugekehrten Rande des Schmelzraumes. Da die reduzierenden Gase an dieser Stelle noch mit unverbrannter

[1]) R. Bunsen, Flammenreaktionen, Heidelberg, 2. Aufl., 1886.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

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

Methoden zur Untersuchung einer Substanz auf trockenem Wege.

1. Prüfung auf Schmelzbarkeit.

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

Man unterscheidet folgende Hitzegrade:

1.	Beginnende Rotglut	525° C	Schmelzpunkt d.	Magnesiums	631° C
2.	Dunkelrotglut	700° C	„	„ Aluminiums	658·7° C
3.	Hellrotglut	950° C	„	„ Silbers	960·5° C

[1]) Diese Temperatur wird beträchtlich heruntergedrückt durch überschüssige Luft. Sie liegt bei voller Luftzufuhr wenig über 1800° C. (Vgl. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen.) Meistens wird sie noch niedriger sein infolge der Ausstrahlung von Untersuchungsobjekt und Objekthalter.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

4. Gelbglut	1100° C	Schmelzpunkt d. Goldes	1063° C
		„ „ Kupfers	1083° C
5. Beginnende Weißglut	1300° C	„ „ Nickels	1452° C
6. Volle Weißglut	1500° C	„ „ Platins	1755° C

Unter beginnender Rotglut schmelzen
Zinn bei 231·9° C, Wismut bei 271° C, Blei bei 327·4° C, Zink bei 419·4° C.

2 Prüfung auf Flammenfärbung

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

3 Prüfung auf Flüchtigkeit.

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

4. Oxydationen und Reduktionen.

a) In Glasperlen.

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

und Erkaltenlassen im inneren Flammenkegel, um eine nachträgliche Oxydation an der Luft zu vermeiden.

Zum Reinigen der Drähte erzeugt man an denselben eine Boraxperle, erhitzt sie, wie in Fig. 2 *a* angegeben, nur auf der einen Seite, wobei sie in die entgegengesetzte Richtung längs des Platindrahtes fließt und jede Verunreinigung auflöst. Durch Erhitzen der Perle von der anderen Seite (Fig. 2 *b*) wird sie nach dem Ende des Drahtes getrieben und durch einen kurzen Ruck abgeschleudert. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Prozesses ist der Draht bis auf etwas anhängendes Glas gereinigt, letzteres wird entfernt durch Ausglühen im Schmelzraum, bis die gelbe Natriumflamme völlig verschwunden ist.

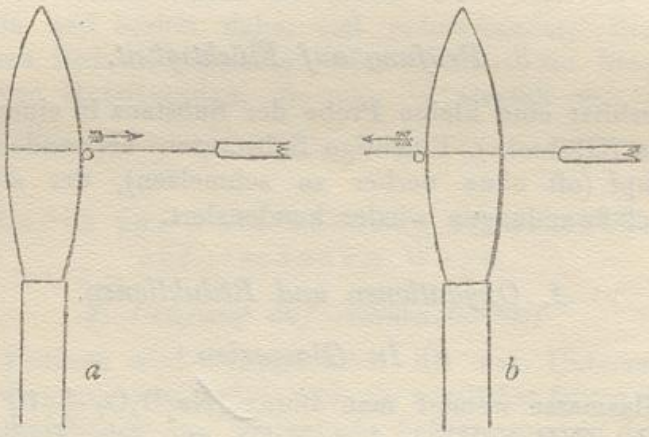


Fig. 2.

b) Reduktion am Kohlensodastäbchen.

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

Zur Ausführung dieser Reaktionen bedarf man kleiner Kohlenstäbchen. Man wendet hiezu gewöhnliche runde Schwefelhölzer an, nicht vierkantige schwedische Streichhölzer, sucht gute geradfaserige Hölzer aus und imprägniert sie mit Soda wie folgt: Ein Sodakristall ($Na_2CO_3 + 10\,H_2O$) wird in der Flamme erhitzt, wobei ein Teil desselben in seinem Kristallwasser schmilzt. Mit dieser flüssigen Soda bestreicht man das Hölzchen bis zu $^3/_4$ seiner Länge und erhitzt es dann, unter beständigem Drehen um seine Achse, in der

Flamme, bis die Soda schmilzt und in die Kohle eindringt. Beim Entfernen des Hölzchens von der Flamme sollten keine Stellen vorhanden sein, die weiter glimmen. Sollte das der Fall sein, so berühre man sie rasch mit der bereit gehaltenen Soda. So erhält man feste Kohlenstäbchen, welche, ohne durchzubrennen, lange erhitzt werden können.

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

Zur Prüfung auf Eisen fügt man einen Tropfen Ferrocyankalium hinzu, wobei eine deutliche Berlinerblaubildung die Anwesenheit des Eisens verrät. Zur Prüfung auf Nickel und Kobalt löst man das Metall in Salpetersäure, verdampft die überschüssige Säure, fügt dann einen Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu, wobei das

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Papier bei Anwesenheit von Kobalt blau gefärbt wird; Nickel zeigt höchstens eine äußerst schwachgrünliche Färbung, meistens aber keine. Nun fügt man etwas Natronlauge hinzu und hält die Probe in Bromdampf, wobei sowohl im Falle der Anwesenheit von Nickel als von Kobalt ein braunschwarzer Fleck, infolge der Bildung von $Ni(OH)_3$ resp. $Co(OH)_3$, entsteht.

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

Das Metall ist weiß (Pb, Sn, Ag, Pt).

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

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

Das Metall ist gelb bis rot (Cu—Au).

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

c) Reduktionen im Glasrohr.

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

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

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

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

Die flüchtigen, durch Wasserstoff und Kohle reduzierbaren Elemente können in diesem Teile der Flamme mit großer Leichtig-

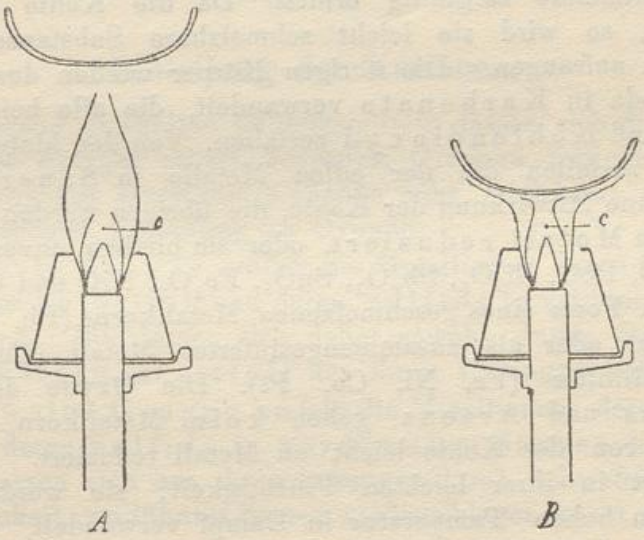


Fig. 3.

keit nachgewiesen werden, so z. B. Arsen, Antimon, Cadmium, Wismut, Selen, Tellur. Man bringt eine kleine Probe der Sauerstoffverbindung der Substanz mittels eines dünnen Asbest-

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

fädchens (Platin wird angegriffen) in den oberen Reduktionsraum der kleingeschraubten Gasflamme, wo das Oxyd zu flüchtigem Metall reduziert wird, das durch die Flamme emporsteigt und in der oberen Oxydationsflamme wieder zu Oxyd verbrannt wird. Hält man nun eine mit Wasser gefüllte, außen glasierte Porzellanschale dicht über die Probe, wie in Figur 3 bei *B* angedeutet, so kondensiert sich der Metalldampf und setzt sich in Form eines Metallbeschlages an die Schale an. Hält man dagegen die Schale etwas oberhalb der oberen Oxydationsflamme (Stellung *A*), so bildet sich ein dünner, oft unsichtbarer Oxydbeschlag auf derselben.

Soll der Metallbeschlag mit einer größeren Menge des Lösungsmittels behandelt werden, wie es für den Nachweis von Selen und Tellur nötig ist, so fängt man das Metall auf einem durch Wasser abgekühlten Reagenzglas auf. In ein zweites etwas weiteres Reagenzglas bringt man das Lösungsmittel, schiebt das mit dem Beschlag versehene Glas hinein und erwärmt, wenn nötig.

e) Reduktionen auf der Kohle vor dem Lötrohr.

Diese werden bei der sogenannten „Vorprüfung" ausgeführt. Zu diesem Zwecke macht man in einem Stück guter Holzkohle (am besten Lindenholzkohle) mit dem Messer ein kleines Grübchen, in welchem man eine Messerspitze voll der zu prüfenden Substanz mit der doppelten Menge wasserfreier Soda mengt und in der reduzierenden Lötrohrflamme sorgfältig erhitzt. Da die Kohle ein poröser Körper ist, so wird sie leicht schmelzbare Substanzen wie die Alkalien aufsaugen. Die übrigen Körper werden durch die verwendete Soda in Karbonate verwandelt, die alle beim Erhitzen in Oxyd und Kohlendioxyd zerfallen. Von den hinterbleibenden Oxyden zerfallen die der edlen Metalle in Sauerstoff und Metall ohne Mitwirkung der Kohle, die übrigen werden durch diese entweder zu Metall reduziert, oder sie bleiben unverändert. So liefern CuO, PbO, Bi_2O_3, Sb_2O_3, SnO_2, Fe_2O_3, NiO und CoO Metall, entweder in Form eines geschmolzenen Metallkorns (Pb, Bi, Sb, Sn, Ag und Au) oder als zusammengesintertes Metall (Cu) oder als graue Metallflitter (Fe, Ni, Co, Pt). Die Oxyde des Zinks, Cadmiums und Arsens geben kein Metallkorn und doch werden sie von der Kohle leicht zu Metall reduziert. Der Grund hievon liegt in ihrer leichten Flüchtigkeit; sie werden bei der herrschenden hohen Temperatur in Dampf verwandelt, der in der Richtung der Lötrohrflamme fortgetrieben wird, bis er außerhalb der reduzierenden Zone der Flamme in den Oxydationsraum gelangt, in welchem das Metall zu schwer flüchtigem Oxyd verbrennt und sich in Form eines charakteristisch gefärbten Beschlages außerhalb der Erhitzungszone auf der Kohle ansetzt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

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

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

Einteilung der Kationen.

Mit passend gewählten Fällungsmitteln lassen sich die Kationen in mehr oder weniger scharf begrenzte Gruppen trennen, wodurch die Auffindung der einzelnen Kationen sehr erleichtert wird. Wir legen die folgende Einteilung zu Grunde.

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

Die zweite Gruppe umfaßt die Metallionen, deren Chloride löslich und deren Sulfide in verdünnten Säuren unlöslich sind. Sie lassen sich aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff, bei Anwesenheit verdünnter Säuren niederschlagen, nicht aber mittels Salzsäure.

Die dritte Gruppe umfaßt die Metallionen, deren Sulfide in verdünnten Säuren löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich sind; außerdem noch solche, deren Sulfide durch Wasser hydrolytisch in Schwefelwasserstoff und Hydroxyd gespalten werden. Die Glieder

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

dieser Gruppe werden daher durch Schwefelwasserstoff nur aus alkalischer Lösung vollständig gefällt.

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

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

Um eine Analyse mit Sicherheit ausführen zu können, müssen nicht bloß die Reaktionen der einzelnen Elemente, sondern es muß auch die Empfindlichkeit der Reaktionen geläufig sein. Aus der Größe eines entstandenen Niederschlages muß der Analytiker auf die ungefähre Menge des gefundenen Körpers in der untersuchten Substanz schließen können. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die Versuche mit bekannten Gewichtsmengen ausgeführt werden. Daher gebe man den Reagentien eine bekannte Stärke und lasse sie auf bekannte Gewichtsmengen der einzelnen Stoffe einwirken. Nach dem Vorschlag von R. Blochmann (B. B. 1890, S. 31) mache man die Lösungen der einzelnen Stoffe entweder doppeltnormal, normal, halbnormal oder zehntelnormal, damit die stöchiometrischen Verhältnisse, die den Reaktionen zu Grunde liegen, möglichst deutlich erkennbar werden.

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

So enthält 1 *l* einer normalen

Salzsäure: HCl = 36·47 *g*, äquivalent 1 Grammatom Wasserstoff.

Schwefelsäure: $\frac{H_2SO_4}{2} = \frac{98{\cdot}086}{2} = 49{\cdot}043\ g$, äquivalent 1 Grammatom Wasserstoff.

Phosphorsäure: $\frac{H_3PO_4}{3} = \frac{98{\cdot}064}{3} = 32{\cdot}688\ g$, äquivalent 1 Grammatom Wasserstoff.

Natron: NaOH = 40·008 *g*, äquivalent 1 Grammatom Wasserstoff.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kaliumpermanganat: $\frac{KMnO_4}{5} = \frac{158{\cdot}03}{5} = 31{\cdot}606$ *g*, äquivalent 1 Grammatom Wasserstoff (Seite 4).[1])

Kaliumdichromat. $\frac{K_2Cr_2O_7}{6} = \frac{294{\cdot}2}{6} = 49{\cdot}03$ *g*, äquivalent 1 Grammatom Wasserstoff (Seite 4).[1])

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

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

Die gewöhnlichen Reagentien des Laboratoriums sind:

I. Konzentrierte Säuren.

	Dichte	Gewichtsprozente
1. Salzsäure	1·189	37·9
2. Salpetersäure . . .	1·386	62·44[2])
3. Schwefelsäure . . .	1·840	96·0

II. Verdünnte Säuren, $^2/_1$ normal.

1000 *ccm* enthalten in Grammen:

1. Salzsäure	72·92 *g*
2. Salpetersäure	126·04 *g*
3. Schwefelsäure	98·09 *g*
4. Essigsäure	120·06 *g*
5. Weinsäure	150·05 *g*

[1]) 1 Mol $KMnO_4$ oxydiert in saurer Lösung mit $^5/_2$ O, entsprechend 5 H.
1 Mol $K_2Cr_2O_7$ oxydiert in saurer Lösung mit 3 O, entsprechend 6 H. Die Normalität dieser Lösungen ist somit auf Grund der disponibeln Sauerstoffatome berechnet.

Die Normalität richtet sich stets nach dem Zweck, dem die Lösung dienen soll.

[2]) In vielen Fällen braucht man Salpetersäure von der Dichte 1·20 (= 32·26%). Man bereitet sie, indem man 100 *ccm* der konzentrierten Säure mit 128·8 *ccm* Wasser versetzt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

III. Konzentrierte Alkalien.

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

IV. Verdünnte Alkalien, $^2/_1$ normal.

1000 *ccm* enthalten in Grammen.

1. Natriumhydroxyd . . . . . 80·02 *g*
2. Kaliumhydroxyd . . . . . 112·22 *g*
3. Ammoniumhydroxyd . . . . . 70·10 *g*

V. Salze.

a) $^2/_1$ normal.

1000 *ccm* enthalten in Grammen:

1. Ammonkarbonat ($(NH_4)_2CO_3$) . . . . . 96·08 *g*
2. Ammonchlorid (NH_4Cl) . . . . . 107·00 *g*
3. Natriumkarbonat (Na_2CO_3) . . . . . 106·00 *g*
4. Ammonsulfid ($(NH_4)_2S$) . . . . . 68·15 *g*

b) $^1/_1$ normal.

1000 *ccm* enthalten in Grammen:

1. Natriumacetat ($NaC_2H_3O_2 + 3\ H_2O$) . . . = 136·07 *g*
2. Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12\ H_2O$) $\frac{358·24}{3}$ = 119·41 *g*
3. Natriumhypochlorit ($NaOCl$) $\frac{74·46}{2}$ . . . . = 37·23 *g*
4. Natriumnitrit ($NaNO_2$) 69·01 . . . . . = 69·01 *g*
5. Kaliumnitrit (KNO_2) 85·11 . . . . . = 85·11 *g*
6. Kaliumbichromat ($K_2Cr_2O_7$) $\frac{294·20}{6}$ . . . . = 49·03 *g*
7. Calciumchlorid ($CaCl_2 + 6\ H_2O$) $\frac{219·086}{2}$. = 109·54 *g*
8. Magnesiumsulfat ($MgSO_4 + 7\ H_2O$) $\frac{246·502}{2}$. = 123·25 *g*
9. Bariumchlorid ($BaCl_2 + 2\ H_2O$) $\frac{244·322}{2}$ . . = 122·16 *g*
10. Eisenchlorid ($FeCl_3$) $\frac{162·22}{3}$ . . . . . = 54·07 *g*

    oder $FeCl_3 + 3\ H_2O$ $\frac{216·27}{3}$ . . . . . = 72·09 *g*

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

11. Ferrocyankalium ($K_4[Fe(CN)_6] + 3\,H_2O$) $\frac{422{\cdot}348}{4} = 105{\cdot}59\,g$

12. Bleiacetat ($Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\,H_2O$) $\frac{379{\cdot}196}{2} = 189{\cdot}60\,g$

13. Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2\,H_2O$) $\frac{225{\cdot}952}{2} = 112{\cdot}98\,g$

14. Mercuronitrat ($Hg_2(NO_3)_2$) $\frac{525{\cdot}22}{2} = 262{\cdot}61\,g$

15. Kobaltnitrat ($Co(NO_3)_2 + 6\,H_2O$) $\frac{291{\cdot}086}{2} = 145{\cdot}54\,g$

c) $^1/_2$ normal.

1000 *ccm* enthalten in Grammen:

16. Ammoniumoxalat ($C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$) $\frac{142{\cdot}10}{4} = 35{\cdot}53\,g$

17. Wismutnitrat ($Bi(NO_3)_3 + 5\,H_2O$) $\frac{484{\cdot}11}{6} = 80{\cdot}68\,g$

18. Mercurichlorid ($HgCl_2$) $\frac{271{\cdot}52}{4} = 67{\cdot}88\,g$

19. Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$) $\frac{248{\cdot}22}{2} = 124{\cdot}11\,g$

20. Natriumbromid ($NaBr + 2\,H_2O$) $\frac{138{\cdot}952}{2} = 69{\cdot}48\,g$ [1])

oder ($NaBr$) $\frac{102{\cdot}92}{2} = 51{\cdot}46\,g$

21. Kaliumcyanid (KCN) $\frac{65{\cdot}11}{2} = 32{\cdot}55\,g$

22. Kaliumjodid (KJ) $\frac{166{\cdot}02}{2} = 83{\cdot}01\,g$

23. Kaliumrhodanid ($KCNS$) $\frac{97{\cdot}18}{2} = 48{\cdot}59\,g$

24. Kaliumarseniat (KH_2AsO_4) $\frac{180{\cdot}076}{6} = 30{\cdot}01\,g$

25. Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7\,H_2O$) $\frac{287{\cdot}552}{4} = 71{\cdot}89\,g$

26. Mangansulfat ($MnSO_4 + 4\,H_2O$) $\frac{223{\cdot}064}{4} = 55{\cdot}77\,g$

---

[1]) Unterhalb 50·7° C kristallisiert, erhält man das Natriumbromid mit $2\,H_2O$; oberhalb dieser Temperatur wasserfrei.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

27. Nickelsulfat ($NiSO_4 + 7\,H_2O$) $\frac{280{\cdot}862}{4}$ . . = 70·22 *g*

28. Cadmiumsulfat ($3\,CdSO_4 + 8\,H_2O$) $\frac{769{\cdot}538}{12}$ = 64·13 *g*

29. Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) $\frac{249{\cdot}72}{4}$ . . = 62·43 *g*

30. Chromalaun ($CrK(SO_4)_2 + 12\,H_2O$) $\frac{499{\cdot}432}{6}$ = 83·24 *g*

31. Alaun ($AlK(SO_4)_2 + 12\,H_2O$) $\frac{474{\cdot}532}{6}$ . . = 79·09 *g*

d) $^1/_{10}$ **normal.**

1000 *ccm* enthalten in Grammen:

32. Uranylacetat ($UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O$) $\frac{424{\cdot}58}{20}$ = 21·23 *g*

33. Silbernitrat ($AgNO_3$) $\frac{169{\cdot}89}{10}$ . . . . . = 16·99 *g*

e) **10-prozentig.**

34. Platinichlorwasserstoffsäure ($[PtCl_6]H_2 + 6\,H_2O$) 518·072. Man löst 26·55 *g* der Säure, entsprechend 10 *g* Platin, zu 100 *ccm* in Wasser.

f) **30-prozentig.**

35. Natronlauge. Man löst 30 *g* NaOH zu 100 *ccm* in Wasser.

VI. Gesättigte Lösungen.

100 *g* Lösung enthalten bei 25° C:

1. Schwefelwasserstoffwasser . . 0·40 *g* H_2S
2. Barytwasser . . . . . 4·24 *g* BaO
3. Kalkwasser . . . . . 0·12 *g* CaO
4. Gipswasser . . . . . 0·21 *g* $CaSO_4$
5. Chlorwasser . . . . . 0·64 *g* Cl_2
6. Bromwasser . . . . . 3·40 *g* Br_2

Im hiesigen Institut lassen wir diese Lösungen in Mengen von 5 *l* bereiten. Damit dies möglichst rasch und für qualitative Zwecke hinlänglich genau ausgeführt werden kann, lasse man sich Kolben à 5 *l*, welche am Halse mit einer Marke versehen sind, herstellen und ebenso kleine mit Schrot beschwerte Blechbüchsen, welche so viel wiegen wie die in 5 *l* zu lösende Substanzmenge. Zur Herstellung der verdünnten Säuren und des Ammoniaks benützen wir kleine Zylinder, die so geeicht sind, daß die erforderliche Menge der konzentrierten Handelssäure darin abgemessen werden kann, die dann auf 5 *l* verdünnt wird.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

So geben 278 *ccm* konz. Schwefelsäure 5 *l* $\frac{2}{1}$ n. Säure

und 726 *ccm* „ Salpetersäure 5 „ $\frac{2}{1}$ „ „

„ 809 *ccm* „ Salzsäure 5 „ $\frac{2}{1}$ „ „

„ 1922 *ccm* 30%ige Essigsäure 5 „ $\frac{2}{1}$ „ „

„ 698·5 *ccm* konz. Ammoniak 5 „ $\frac{2}{1}$ „ „

Bestimmung der Empfindlichkeit der Reaktionen.

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

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

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

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

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

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

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

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

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

a) Reaktion mit Platinchlorwasserstoffsäure.

1 *ccm* einer $\frac{1}{5}$ n. KCl-Lös., wovon 100 *ccm* 0·78 *g* K enthalten, reagiert mit einem Tropfen $H_2[PtCl_6]$ (100 *ccm* = 10 *g* Pt) unter Bildung von $K_2[PtCl_6]$ sofort.

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

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

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

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

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

b) Reaktion mit Weinsäure.

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

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

Dies kann als die Empfindlichkeitsgrenze angesehen werden.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen der Metalle (Kationen).

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

V. Gruppe: Alkalien.

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

Die Metalle dieser Gruppe zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von stark alkalisch reagierenden Hydroxyden, welche durch Glühen nicht von ihrem Hydratwasser befreit werden können. Die Oxyde R_2O lassen sich nur schwer rein gewinnen[1]) (durch sorgfältiges Erhitzen der Metalle an der Luft bilden sich wesentlich Peroxyde). Die Oxyde sind weiß, die Peroxyde gelblich gefärbt.

Die Ionen dieser Metalle sind farblos und einwertig; die Salze meist löslich in Wasser. Zur Bildung von Komplexionen sind die Alkalien, wohl wegen ihrer Größe und ihres symmetrischen Baues (Edelgasschale), nicht befähigt. Infolgedessen sind die Reaktionen der Alkaliionen sehr einfach.

Von den Salzen reagieren die Karbonate, die tertiären und sekundären Phosphate, die Cyanide, Borate, Sulfide, Silikate, Aluminate, Zinkate, Stannite, Stannate u. a. m. in der wässerigen Lösung alkalisch (Hydrolyse).

Zahlreiche Alkalisalze sind bei heller Rotglut merklich flüchtig. In der nichtleuchtenden Bunsenflamme dissoziieren die Salzdämpfe und erteilen der Flamme eine für das Kation charakteristische Färbung.

Kalium K. At.-Gew. = 39·10.

Ordnungszahl 19; Dichte 0·87; Atomvolumen 45·36 (20° C); Schmelzpunkt 62·3°; Wertigkeit 1; Normalpotential — 2·92.

Vorkommen: Als Sylvin KCl, regulär, und Karnallit $Mg(H_2O)_6Cl_2.KCl$, rhombisch, in den Abraumsalzen von Staßfurt neben Steinsalz und Anhydrit. Als Salpeter KNO_3, in rhombischen Prismen. Ferner in vielen Silikaten, unter denen der Kalifeldspat (Adular, Orthoklas) $6\,SiO_2(AlO_2)_2K_2$ und der Muskovit (Kaliglimmer) $2\,SiO_2(AlO_2)_2{}^2/_3K^4/_3H$, beide monoklin, die wichtigsten sind. In den Pflanzen als organische Salze, die beim Veraschen in Kaliumkarbonat (Pottasche) übergehen. Als wesent-

[1]) Chem. Centralbl. 1903, II, S. 269 und 1904, I, S. 553.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

licher Bestandteil des Protoplasmas. Eine wichtige Rolle spielt das Kaliumion bei der Muskelreaktion als Antagonist des Natriums.

Reaktionen auf nassem Wege.

Zum Nachweis des Kaliums dienen im wesentlichen große, meist mehrwertige Anionen von komplexem Bau, welche mit dem Kaliumion charakteristische, schwerlösliche Niederschläge bilden.

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

$$[PtCl_6]'' + 2\,K^{\cdot} \rightleftarrows K_2[PtCl_6]$$

welche aus kleinen regulären Oktaedern besteht (mit der Lupe deutlich sichtbar). Ist die Kaliumlösung unter 0·1n, so entsteht die Fällung nicht sofort, reibt man aber die Gefäßwände mit einem Glasstab, so wird die Bildung des Niederschlages beschleunigt.

Dies ist immer der Fall, wenn sich kristallinische Niederschläge bilden. Die Lösung ist vor dem Ausscheiden des Niederschlages erheblich übersättigt und dieser wird durch den mechanischen Effekt des Reibens zur Ausscheidung gebracht.

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

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

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

Löslichkeit des Kaliumchloroplatinats in Wasser.

100 Teile Wasser lösen bei:

Temperatur	g K_2PtCl_6	Temperatur	g K_2PtCl_6
0	0·70	40	1·77
10	0·89	60	2·53
20	1·09	80	3·60
30	1·38	100	5·03

[1]) Platinchlorid ($PtCl_4$) gibt mit Kaliumsalzen keine Fällung. Nach sehr langem Stehen aber lagert sich an dieses KCl, wodurch $K_2[PtCl_6]$ entsteht, welches sich dann abscheidet. Das Reagens, die Platinchlorwasser-

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

In einer gesättigten KCl-Lösung ist es ebenso wie in 80% Alkohol so gut wie unlöslich.

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

$$[PtCl_6]'' + 6\,J' \rightarrow [PtJ_6]'' + 6\,Cl'$$

es entsteht aus mäßig konzentrierten Lösungen keine Fällung.

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

Falls Jodid oder Cyanid vorliegen, verwandelt man sie in Chlorid und prüft erst dann mit Platinchlorwasserstoffsäure auf Kalium.[2])

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

$$\begin{array}{l} CO_2' \\ | \\ (HCOH)_2 \\ | \\ CO_2H \end{array} + K^{\cdot} \rightleftarrows \begin{array}{l} CO_2K \\ | \\ (HCOH)_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Das Kaliumhydrotartrat ist in Mineralsäuren leicht, in Essigsäure und Wasser sehr viel schwerer löslich; 100 Teile Wasser lösen bei 10° C 0·425 *g* Salz, ebensoviel 96%iger Alkohol nur 1·6 *mg*.

Einen störenden Überschuß von $H^{\cdot}$ stumpft man zweckmäßig durch Zusatz von Natriumacetat ab, wobei die wenig dissoziierte Essigsäure gebildet wird:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COONa \\ \text{Natriumacetat} \end{array} + H^{\cdot} \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOH \\ \text{Essigsäure} \end{array} + Na^{\cdot}$$

---

stoffsäure, ist eine zweibasische Säure, welche erhalten wird durch Lösen von Platin in Königswasser. Man bereitet die Lösung so, daß 10 *g* Platin auf 100 *ccm* Lösung kommen, also durch Lösen von 26·55 *g* $[PtCl_6]H_2 + 6H_2O$ zu 100 *ccm* in Wasser.

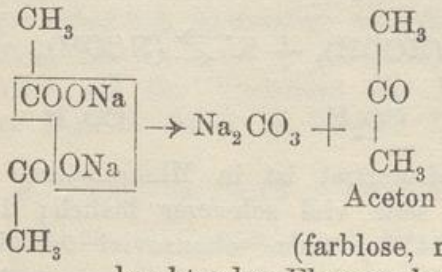
[1]) H. Topsöe, Jahresbericht 1870, S. 389.

[2]) Alkalijodide verwandelt man am besten in Chloride, indem man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung so lange tropfenweise mit Chlorwasser versetzt, bis die durch längeres Kochen farblos gewordene Lösung auf erneuten Chlorzusatz sich nicht mehr gelb färbt. Alkalicyanide verwandelt man in Chloride durch Verdampfen derselben unter gut ziehender Kapelle mit verdünnter Salzsäure.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

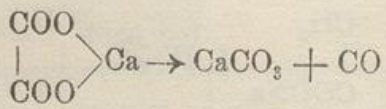
Die optimale Azidität der Lösung beträgt $p_H = 3{\cdot}4-3{\cdot}6$ (Umschlagspunkt von Methylorange). Reiben der Gefäßwände beschleunigt die Bildung des Niederschlages. In neutraler Lösung bildet sich das leichtlösliche neutrale Tartrat mit dem Ion $(CHOH)_2(CO_2)''$.

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

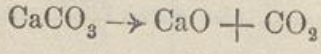


(farblose, mit leuchtender Flamme brennbare Flüssigkeit)

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



Bei starkem Glühen zerfällt das Calciumkarbonat in Kohlendioxyd und Calciumoxyd (Kalk):



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

3. **Wismutnatriumthiosulfat** (Carnots Reaktion). Versetzt man einen Tropfen einer frisch bereiteten 0·5-n Wismutnitratlösung mit 2—3 Tropfen einer halbnormalen Natriumthiosulfatlösung, hierauf

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

mit 5—10 *ccm* absolutem Alkohol (eine etwa entstehende Trübung bringt man durch sorgfältigen Wasserzusatz wieder in Lösung) und dann mit etwas Kaliumsalzlösung, so resultiert eine gelbe Fällung von Kaliumwismutthiosulfat, die leicht kristallinisch erhalten werden kann:

$$Bi''' + 3\,S_2O_3'' \rightarrow [Bi(S_2O_3)_3]'''$$
$$[Bi(S_2O_3)_3]''' + 3\,K^{\cdot} \rightarrow \underset{\text{in Alkohol unlöslich}}{K_3[Bi(S_2O_3)_3]}$$

Das entsprechende Natriumsalz ist in Alkohol löslich. Bei Gegenwart von Ammonsalzen bleibt die Reaktion infolge der vermehrten Hydrolyse aus.

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

$$[SiF_6]'' + 2\,K^{\cdot} \rightleftarrows K_2[SiF_6]$$

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

Beim Glühen entweicht Fluorsilicium und es hinterbleibt Fluorkalium.

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

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

$$ClO_4' + K^{\cdot} \rightleftarrows KClO_4$$

Über die Löslichkeit des Niederschlages orientiert folgende Tabelle:[1])

Temperatur	Löslichkeit		
	in 100 *g* H_2O	in 100 *g* 50 Vol.% Alkohol	in 100 *g* 75 Vol.% Alkohol
0° C	0·7		
25° C	2·023	0·783	0·312
40° C	3·580	1·402	0·545
100° C	18·2		

[1]) Vgl. R. Flatt, Diss. Zürich (1923).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

6. **Natriumkobaltinitrit** ($[Co(NO_2)_6]Na_3$) fällt aus neutraler oder schwach saurer Lösung gelbes kristallinisches Kaliumnatriumkobaltinitrit:

$$[Co(NO_2)_6]''' + Na^{\cdot} + 2\,K^{\cdot} \rightarrow [Co(NO_2)_6]K_2Na.$$

Diese Reaktion, welche zuerst von de Koninck[1]) empfohlen und später von E. Biilmann[2]) bedeutend verbessert wurde, ist sehr empfindlich.

Bereitung des Reagens nach Biilmann.

Man löst 150 *g* Natriumnitrit in 150 *ccm* heißem Wasser auf und läßt die Lösung bis auf ca. 40° abkühlen, wobei sich Kristalle von Natriumnitrit ausscheiden. Nun setzt man 50 *g* kristallisiertes Kobaltnitrat und, unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen, 50 *ccm* 50%ige Essigsäure hinzu und schüttelt kräftig. Jetzt leitet man in raschem Tempo eine halbe Stunde lang Luft durch die Flüssigkeit und läßt mehrere Stunden, am besten über Nacht, ruhig stehen, wobei sich ein größerer oder geringerer brauner Niederschlag von Kaliumnatriumkobaltinitrit (herrührend von einem Kaliumgehalt des verwendeten Natriumnitrits) ausscheidet und zu Boden setzt. Hierauf hebert man die klare Flüssigkeit ab[3]) und versetzt die ca. 250 *ccm* betragende Lösung nach und nach mit 208 *ccm* 96%igem Alkohol, wodurch das Natriumkobaltinitrit größtenteils ausgefällt wird. Nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag filtriert, trocken gesaugt, dann viermal mit je 25 *ccm* Alkohol und schließlich zweimal mit je 25 *ccm* Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Das so erhaltene Salz ist nicht ganz rein, kann aber sehr gut so als Reagens auf Kalium verwendet werden. Besser ist es, das Salz noch zu reinigen. Zu diesem Zweck löst man je 10 *g* des Salzes in 15 *ccm* Wasser und fällt mit 34 *ccm* 96%igem Alkohol, läßt mehrere Stunden stehen, filtriert, wäscht und trocknet wie oben angegeben. Das so erhaltene Salz hält sich im trockenen Zustand unbegrenzt lange, in Lösung soll es sich nach und nach zersetzen; man bereitet daher die Lösung am besten unmittelbar vor dem Gebrauch, und zwar durch Lösen von 1 *g* des Salzes in 10 *ccm* Wasser.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sehr groß, auch bei Gegenwart von viel Natrium; so gaben nach Biilmann 0·1 *ccm* $^1/_{10}$ normaler KCl-Lösung + 10 *ccm* $^2/_1$ normaler NaCl-Lösung und 4 *ccm* des rohen Reagens sofort die gelbe Kaliumfällung, während 0·05 *ccm* $^1/_{10}$ normaler KCl-Lösung bei Gegenwart derselben Menge Chlornatrium nach $^1/_2$ Stunde und 0·025 *ccm* $^1/_{10}$ KCl-Lösung nach 12 Stunden reagierten. Bei Anwendung des gereinigten Salzes lassen sich noch viel kleinere Mengen, z. B. 0·00093 *mg* Kalium neben

[1]) Zeitschr. f. anal. Ch. **20** (1881), S. 390.
[2]) Zeitschr. f. anal. Ch. 39 (1900), S. 284.
[3]) Sollte die Flüssigkeit nicht ganz klar sein, so filtriert man sie.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

4000 Äquivalenten Natrium, nachweisen; die Reaktion ist also ebenso empfindlich wie die spektralanalytische (vgl. unten). Da Ammoniumsalze auch eine ähnliche Fällung geben, so müssen diese vor der Prüfung auf Kalium durch schwaches Glühen entfernt werden.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Kaliumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme violett. Bei Gegenwart von nur geringen Mengen Natrium wird die violette Kaliumflamme durch die gelbe Natriumflamme völlig verdeckt. Betrachtet man sie aber durch Kobaltglas oder noch besser durch eine verdünnte Lösung von Methylviolett[1]), so gelangen nur die rosavioletten Strahlen des Kaliums hindurch, während die gelben Natriumstrahlen völlig absorbiert werden. Kaliumhaltige Silikate geben die Färbung nach Betupfen mit Flußsäure.

Flammenspektrum. Kaliumsalze geben ein charakteristisches Flammenspektrum, bestehend aus den folgenden Doppellinien der Hauptserie des Linienspektrums: im Rot 769·9 μμ und 766·5 μμ; im äußeren Violett die schwachen Linien 404·7 und 404·4 und im Ultraviolett 344·7 und 344·6. Bei schwacher Dispersion wird schon die erste der Doppellinien nicht mehr aufgelöst und erscheint dann wie die übrigen Doubletts als einzelne Linie. Bei höherer Temperatur (Flamme eines guten Teclubrenners, Sauerstoffgebläse oder Lichtbogen) erscheinen auch schwach die folgenden Linien aus der zweiten Nebenserie, im Gelb 580·2, 578·2; im Grün 534·0 und 495·6 (siehe Spektraltafel).

Die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises ist bei reinen Kaliumsalzen sehr groß, wird aber durch Anwesenheit von Natrium erheblich vermindert. Gooch und Hart[2]) konnten bei einer Spaltweite von 0·18 *mm* 0·00133 *mg* Kalium als KCl in 0·02 *ccm* Wasser nachweisen und bei einer Spaltweite von 0·23 *mm*, 0·001 *mg* Kalium noch erkennen. Bei Gegenwart der 100fachen Natriummenge verschwand aber die Kaliumlinie, wenn beide Linien (die des Kaliums und Natriums) im Gesichtsfelde liegen. Durch Abblendung der Natriumlinie läßt sich die Empfindlichkeit der K-Reaktion erheblich steigern.

Natrium Na. At.-Gew. = 23·00.

Ordnungszahl 11; Dichte 0·97; Atomvolumen 23·70 (20° C); Schmelzpunkt 97·5°; Wertigkeit 1; Normalpotential — 2·71.

Vorkommen. Das Natrium findet sich außerordentlich verbreitet in der Natur. Sein wichtigstes Vorkommen ist das Chlor-

[1]) J. Meyer, Helv. Ch. A. VIII, 146 (1925).
[2]) Zeitschr. f. anal. Ch. 36 (1897), S. 390.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

natrium, Kochsalz NaCl, regulär. Es kommt in mächtigen Lagern, oft ganz rein als Steinsalz vor, meistens aber verunreinigt mit Ton, Anhydrit, Gips. Manchmal mit blauer Färbung, herrührend von kolloidal zerteiltem metallischen Natrium. Ferner als Salzsole, wie in Reichenhall, Rheinfelden, Bex, Jaxtfeld etc., im Meereswasser und in vielen Salzseen. Außerdem kommt das Natrium vor als Karbonat, als Thermonatrit $Na_2CO_3 + H_2O$, rhombisch; Natrit (Soda) $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$, monoklin; Trona $\begin{pmatrix} Na_2CO_3 \\ NaHCO_3 \end{pmatrix} + 2\,H_2O$, monoklin; als Natron- oder Chilisalpeter $NaNO_3$, hexagonal, rhomboedrisch; Kryolith $[AlF_6]Na_3$, monoklin, und in vielen Silikaten, so im Natronfeldspat (Albit) $6\,SiO_2(AlO_2)_2Na_2$, triklin etc.; Tinkal ($Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$) (Borax), monoklin.

Reaktionen auf nassem Wege.

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

$$H_2Sb_2O_7'' + 2\,Na^{\cdot} \rightleftarrows Na_2H_2Sb_2O_7$$

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

$$H_2Sb_2O_7'' + 2\,H^{\cdot} + H_2O \rightarrow 2\,H_3SbO_4$$

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

2. Uranylacetat[2]) $UO_2(CO_2CH_3)_2$. Versetzt man eine nahezu gesättigte Lösung von Uranylacetat in verdünnter Essigsäure mit einem Tropfen einer nicht zu verdünnten Natriumlösung, so fällt Uranyl-Natriumdoppelacetat in gelben, scharf ausgebildeten Tetraedern. Gegenwart von Kalium macht die Reaktion unsicher. Durch Platinchlorwasserstoffsäure wird die Reaktion nach Streng gehindert.

Wird das obige Reagens gleichzeitig auch mit Magnesiumacetat nahezu gesättigt, und mit einem Tropfen Natriumsalz versetzt, so bilden sich beinahe farblose rhomboedrische Kristalle von der Formel $NaMg[(UO_2)_3(CH_3CO_2)_9]$, die besonders charakteristisch sind. Daneben treten auch tetraedrische, dodekaedrische und rhombische Formen auf. Die beiden erwähnten Fällungen eignen sich speziell zum mikrochemischen Nachweis des Natriums.

---

[1]) Für die Bereitung der Kaliumpyrostibiatlösung vgl. Antimon.

[2]) Ber. 18 Ref., 84 (1885); Behrens, Z. anal. Ch. 30, 135 (1891). — Schoorl, Z. anal. Ch. 48, 604 (1909).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

3. **Weinsäure und Platinichlorwasserstoffsäure** erzeugen keine Fällungen, weil die entsprechenden Salze in Wasser leicht löslich sind. Das Natriumchloroplatinat ist orange gefärbt und leicht löslich in 80%igem und absolutem Alkohol (Unterschied von Kalium), es kristallisiert triklin aus der konzentrierten wässerigen Lösung.

Natriumperoxyd Na_2O_2.

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

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

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

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

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

Stellt man Natriumperoxyd auf ein Uhrglas unter eine Glocke und daneben ein Schälchen mit Wasser, so geht das Natriumperoxyd nach 12stündigem Stehen in rein weißes Hydrat ($Na_2O_2 + 8\,H_2O$)[2]) über, das sich ohne Sauerstoffentwicklung in Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst.

Reaktionen des Wasserstoffperoxyds.

Wasserstoffperoxyd ist in alkalischer Lösung wenig haltbar; es findet schon in der Kälte Zersetzung statt, erkennbar an der Entwicklung von Sauerstoff. Durch Kochen der Lösung findet die Zersetzung in wenigen Minuten statt. In saurer Lösung ist das Wasserstoffperoxyd viel haltbarer; sogar nach stundenlangem Kochen läßt sich immer noch Wasserstoffperoxyd nachweisen, allmählich aber wird es vollständig zersetzt. Will man daher Wasserstoffperoxyd

[1]) Hiebei können Explosionen auftreten, weil das Handelsprodukt manchmal metallisches Natrium enthält, welches mit dem Wasser Wasserstoff entwickelt. (Privatmitteilung von E. Constam.)

[2]) Das Oktohydrat geht beim Stehen über Schwefelsäure in $Na_2O_2 + 2\,H_2O$ über.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

zerstören, so macht man die Lösung alkalisch und erhitzt einige Minuten zum Sieden.

Sehr typisch ist die katalytische Zersetzung, welche durch kolloidal zerteilte Edelmetalle noch bei den extremsten Verdünnungen hervorgerufen wird.[1]) Bredig beobachtete optimale Wirkung mit Platinsol in einer 1/32-n NaOH enthaltenen Superoxydlösung.

Wasserstoffsuperoxyd kann leicht zwei Elektronen aufnehmen (oxydierende Wirkung) oder abgeben (reduzierende Wirkung) im Sinne der folgenden beiden Gleichungen:

$$H_2O_2 + 2 \odot \rightarrow 2\,OH'$$
$$H_2O_2 - 2 \odot \rightarrow 2\,H^{\cdot} + O_2$$

Von manchen Körpern wird es auch unverändert, als Kristallwasserstoffsuperoxyd oder unter Bildung von Peroxyden addiert.

a) Verhalten in saurer Lösung.

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

1. **Titansulfat** gibt eine deutliche Gelbfärbung, herrührend von der Bildung eines Titanperoxyds von saurem Charakter.

$$Ti'''' + HOH + H_2O_2 \rightarrow TiO_3 + 4\,H^{\cdot}$$

Das zu dieser sehr empfindlichen Reaktion dienende Titansulfat bereitet man sich durch Schmelzen von 1 Teil des käuflichen Titandioxyds mit 15—20 Teilen Kaliumpyrosulfat und Lösen der Schmelze, nach dem Erkalten, in kalter verdünnter Schwefelsäure.

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

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

$$2\,MnO_4' + 5\,H_2O_2 + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,Mn'' + 8\,H_2O + 5\,O_2$$

[1]) Bredig, Anorg. Fermente (1899); Z. phys. Ch., 1899 und 1901; Paal und Amberger, Ber. **40**, 2201 (1907).

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

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

Durch feinverteiltes metallisches Silber, Gold und Platin wird das Wasserstoffperoxyd leicht in der Kälte vollständig zersetzt.

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

$$2\,[Fe^{III}(CN)_6]''' + H_2O_2 \rightarrow 2\,[Fe^{II}(CN)_6]'''' + 2\,H^{\cdot} + O_2$$

und

$$3\,[Fe(CN)_6]'''' + 4\,Fe''' \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

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

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

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

$$2\,J' + H_2O_2 + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,HOH + J_2$$

Mittels dieser Reaktion lassen sich $^5/_{100}$ *mg* H_2O_2 pro Liter nachweisen. Auf verdünnte neutrale Jodkaliumlösung wirkt neutrales H_2O_2 sehr langsam ein, dagegen sehr rasch bei Gegenwart von $FeSO_4$, das katalytisch wirkt.[1])

b) Verhalten in alkalischer Lösung.

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

$$2\,Au''' + 3\,H_2O_2 + 6\,OH' \rightarrow 2\,Au + 6\,HOH + 3\,O_2$$

[1]) Manchot u. Wilhelm, B. 34, 2479 (1901).

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

2. Mangan- und Kobaltsalze, nicht die Nickelsalze, geben braune bis schwarze Fällungen:

$$Mn^{\cdot\cdot} + 2\ OH' + H_2O_2 \rightarrow \underset{\text{braun}}{MnO(OH)_2} + H_2O$$

$$2\ Co^{\cdot\cdot} + 4\ OH' + H_2O_2 \rightarrow \underset{\text{schwarz}}{2\ Co(OH)_3}$$

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

Ozon $= O_3$.

Ozon entsteht reichlich aus trockenem Sauerstoff unter dem Einfluß von stiller elektrischer Entladung (technisches Verfahren), ferner bei der elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff mit hoher Stromdichte, bei der Bestrahlung von Sauerstoff mit kurzwelligem Licht und der Einwirkung von α-Strahlen. Ozon bildet sich bei langsamen Oxydationen, so bei der langsamen Oxydation von feuchtem Phosphor. Auch bei der chemischen Darstellung des Sauerstoffes kann Ozon in kleiner Menge auftreten, so nach Brunck bei der Zersetzung des Kaliumchlorats in der Hitze.

Ozon ist ein äußerst starkes Oxydationsmittel (E_H von: $O_3 + 2\ H^{\cdot} \rightarrow O_2 + H_2O$ ist ca. 1·9 Volt), obwohl es mit oxydierbaren Ionen in wässeriger Lösung oft nur langsam reagiert. Dem Wasserstoffsuperoxyd ist es in manchen Reaktionen so ähnlich, daß es leicht mit diesem verwechselt wird.

Vom Wasserstoffperoxyd unterscheidet sich das Ozon dadurch, daß es

1. mit Titansulfat keine Gelbfärbung gibt,
2. aus Goldlösungen kein Gold ausscheidet,
3. aus verdünnter neutraler Kaliumjodidlösung sofort Jod ausscheidet,
4. aus saurer Natriumbromidlösung Brom ausscheidet,
5. blankes metallisches Silber sofort stahlblau färbt,
6. Tetramethyldiaminodiphenylmethan-Papier rotviolett färbt.

Die Empfindlichkeit dieser letzten Reaktion ist eine sehr große, wenn man nach W. Manchot und W. Kampeschulte[1]) verfährt. Man erhitzt das Silberblech auf ca. 240° und läßt das Ozon darauf einwirken; sofort treten stahlblaue Flecken mit violetten Rändern auf. In der Kälte tritt diese Reaktion bei Anwendung von reinem Silber nicht ein. Reinigt man aber das Silberblech

[1]) B. 40 (1907) S. 2891.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

durch Abreiben mit Schmirgelpapier, so tritt die Reaktion in der Kälte schon auf. Es bleiben beim Abreiben des Silberblechs mit dem eisenhaltigen Schmirgel stets Spuren von Eisenoxyd am Bleche haften, die stark katalytisch wirken, wie auch noch viele andere Oxyde. Ätzt man reines Silber mit Salpetersäure an, so reagiert dieses nach dem Trocknen ebenfalls in der Kälte auf Ozon.

Bezüglich der spektroskopischen Prüfung von Luft auf Ozon durch Bestimmung der Absorption der ultravioletten Quecksilberlinie 2536 A, vgl. R. J. Strutt.[1]) Die Löslichkeit von Ozon in Wasser beträgt bei Zimmertemperatur nur 0·98 *g* pro Liter.[2])

Flammenfärbung des Natriums.

Die Natriumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme monochromatisch gelb. Im Natriumlicht erscheinen daher orange gefärbte Körper, wie z. B. ein Kristall von Alkalibichromat, rein gelb.

Flammenspektrum: Im Gelb sehr lichtstark die erste Doppellinie der Hauptserie des Spektrums 589·6 μμ und 589·0 μμ. Das zweite Doublett bei 3302 liegt bereits im Ultravioletten. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich; der 10^{-7}te Teil eines Milligramms Natrium kann noch im Spektrum erkannt werden.

Ammonium = NH_4. Mol.-Gew. = 18·040.

Vorkommen. In kleiner Menge als Karbonat und Nitrit in der Luft; als Chlorammonium (NH_4Cl) findet es sich in den Spalten tätiger Vulkane. Ferner findet sich das Ammoniak in vielen Mineralien, so in Karnallit, Ammoniakalaun, Apophylit und fast allen kristallinischen Gesteinen in geringer Menge und gelangt durch Auslaugung derselben in Mineralquellen. Bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen: der Eiweißstoffe, des Harnstoffes etc., bilden sich Ammoniumderivate:

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

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

Obgleich das Ammonium nur in Form seines Amalgams bekannt ist, so sind wir berechtigt, das Ammonium als Metall auf-

[1]) Proc. of the Roy. Soc. 94 A 260 (1918).

[2]) Weitere physikalische Eigenschaften des Ozons siehe bei E. H. Riesenfeld und G. M. Schwab B. B. 55, 2088 (1922). Über Ozon aus Flammen siehe H. v. Wartenberg, Z. phys. Ch. 110, 285 (1924), E. H. Riesenfeld, ibid., S. 801.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

zufassen, einmal, weil die Ammonsalze bei der Elektrolyse in das Kation $NH_4^{\cdot}$ und das zugehörige Anion zerfallen, und ferner, weil die Ammoniumsalze denen des Kaliums isomorph sind.

Reaktionen auf nassem Wege.

Die Ammonsalze zeigen in vielen Reaktionen die größte Analogie mit den Kaliumsalzen (vgl. 2 und 3).

1. Starke Basen (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ usw.). Alle Ammoniumverbindungen werden durch Erhitzen mit starken Basen in wässeriger Lösung zersetzt unter Entwicklung von Ammoniak

$$NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

das erkannt werden kann am Geruch und an der Fähigkeit Mercuronitratpapier zu schwärzen,

$$2\,Hg_2'' + NO_3' + 4\,NH_3 + H_2O \rightarrow 3\,NH_4^{\cdot} + \underbrace{O\begin{matrix}\langle Hg \\ \langle Hg\end{matrix}\rangle NH_2 - NO_3 + 2\,Hg}_{\text{schwarz}}\,^{1})$$

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

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

Bemerkung. Einige Amido- und komplexe Ammoniakverbindungen geben unter Umständen beim Erhitzen mit Natronlauge kein oder nur einen Teil des Ammoniaks ab. Erhitzt man z. B. das reine Mercuriamidochlorid mit Natronlauge, so wird ein Teil des Stickstoffes als Ammoniak in Freiheit gesetzt; ist aber neben dem Mercuriamidochlorid viel Mercurisalz noch vorhanden, so wird keine Spur von Ammoniak beim Erhitzen mit Natronlauge entwickelt, dagegen sofort, wenn der Lösung noch Alkalisulfid zugesetzt wird:

$$Hg\begin{matrix}\langle NH_2 \\ \langle Cl\end{matrix}\rangle + S'' + H_2O \rightarrow HgS + Cl' + OH' + NH_3$$

---

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

$$\begin{matrix}HO - Hg \\ HO - Hg\end{matrix}\rangle NH_2 - (OH),$$

welche durch Behandeln mit Säuren Salze liefert, wie z. B.:

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Durch Wasser werden unter Entwicklung von Ammoniak viele Nitride, Metallamide und Cyanamide zersetzt.

$Mg_3N_2 + 6\,HOH \rightarrow 3\,Mg(OH)_2 + 2\,NH_3$ (Magnesiumnitrid) } bei gewöhnl. Temperatur.

$NH_2Na + HOH \rightarrow NaOH + NH_3$ (Natriumamid) }

$CaCN_2 + 3\,H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2\,NH_3$ (Calciumcyanamid) } bei hoher Temperatur.

2. **Platinchlorwasserstoffsäure** gibt eine gelbe, kristallinische Fällung:

$$[PtCl_6]'' + 2\,NH_4^{\cdot} \rightleftarrows (NH_4)_2[PtCl_6]$$

die in konzentrierter Chlorammoniumlösung und Alkohol ganz unlöslich ist. Dieses Salz unterscheidet sich von dem entsprechenden Kaliumsalz

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

$$(NH_4)_2[PtCl_6] \rightarrow 2\,NH_4Cl + 2\,Cl_2 + Pt^{1})$$

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

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + 2\,OH' \rightarrow [PtCl_6]'' + 2\,H_2O + 2\,NH_3$$

3. **Weinsäure** oder besser Hydrotartration erzeugt wie beim Kalium eine weiße, kristallinische Fällung von Ammoniumhydrotartrat. Zusatz von Natriumacetat bis zum Umschlagspunkt von Methylorange und Reiben der Gefäßwände begünstigen die Bildung des Niederschlages:

$$\begin{array}{l} CO_2' \\ | \\ (HCOH)_2 \\ | \\ CO_2.H \end{array} + NH_4^{\cdot} \rightleftarrows \begin{array}{l} CO_2NH_4 \\ | \\ (HCOH)_2 \\ | \\ CO_2.H \end{array}$$

Das Ammoniumhydrotartrat ist wie das entsprechende Kaliumsalz löslich in Alkalien und Mineralsäuren. 100 *ccm* Wasser lösen bei 18° 2·606 *g* des Salzes. Von dem Kaliumsalz unterscheidet es sich durch sein Verhalten beim Glühen: es hinterbleibt

[1]) Hiebei wird das NH_4Cl durch das Chlor teilweise nach der Gleichung

$$2\,NH_4Cl + 3\,Cl_2 \rightarrow 8\,HCl + N_2$$

in Chlorwasserstoff und Stickstoff zersetzt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

nur Kohle, der Rückstand braust mit Salzsäure nicht auf; ferner entwickelt es Ammoniak beim Erhitzen mit Natronlauge.

4. Nesslersches Reagens. Um minimale Mengen Ammoniaks, wie sie in Trink- und Mineralwässern vorkommen, nachzuweisen, bedient man sich des Nesslerschen Reagens (eine alkalische Lösung von Kaliummerkurijodid: $[HgJ_4]K_2$). Es entsteht dabei eine braune Fällung nach:

$$2\,[HgJ_4]'' + 3\,OH' + NH_3 \rightarrow O\left\langle \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} \right\rangle NH_2 - J + 2\,H_2O + 7J'$$

von enorm färbender Kraft, so daß die geringsten Spuren von

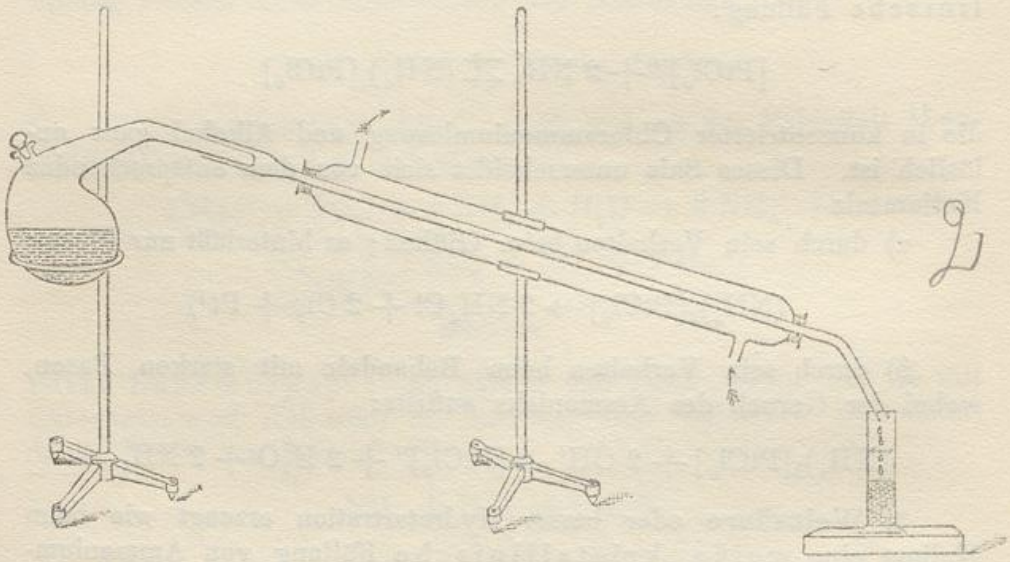


Fig. 4.

Ammoniak durch eine deutliche Gelbfärbung der Flüssigkeit erkannt werden.[1])

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

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

Die Destillation setzt man so lange fort, bis 50 *ccm* des Destillats, das in kleine 50 *ccm*-Zylinder von farblosem Glase aufgefangen wird, mit

[1]) Ähnliche Reaktionen mit Alkylaminen. Vgl. noch S. 192.

1 *ccm* der Nesslerschen Lösung versetzt und umgerührt, nach ¼ Stunde keine Spur einer Gelbfärbung zeigt. Nun ist der Apparat für den eigentlichen Versuch vorbereitet.

Der eigentliche Versuch. Man entleert die Retorte durch den Tubus, gießt 500 *ccm* des zu untersuchenden Wassers hinein, setzt 1 *ccm* der gesättigten Sodalösung hinzu und destilliert 50 *ccm* ab, welche mit 1 *ccm* der Nesslerschen Lösung versetzt und umgerührt werden. Bei Anwesenheit von größeren Ammoniakmengen tritt sofort eine Gelbfärbung ein, welche nach einigem Stehen orange wird; bei sehr großen Ammoniakmengen entsteht eine braune Fällung. Sind nur Spuren vorhanden, so wird die Flüssigkeit erst nach einigem Stehen schwach gelb.

Die hiezu zu verwendende Nesslersche Lösung[1]) wird wie folgt bereitet: Man löst 6 *g* Mercurichlorid in 50 *ccm* ammoniakfreiem Wasser[2]) von 80° C in einer Porzellanschale, fügt 7·4 *g* Jodkalium, in 50 *ccm* Wasser gelöst, hinzu, läßt erkalten, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht dreimal durch Dekantation mit je 20 *ccm* kalten Wassers, um alles Chlorid möglichst zu entfernen. Nun fügt man 5 *g* Jodkalium hinzu, wobei auf Zusatz von wenig Wasser das Mercurijodid in Lösung geht. Die so erhaltene Lösung spült man in einen 100 *ccm* Kolben, fügt 20 *g* NaOH, in wenig Wasser gelöst, hinzu und verdünnt, nach dem Erkalten der Lösung mit Wasser auf 100 *ccm*. Hat sich die Flüssigkeit völlig geklärt, so hebert man sie sorgfältig in eine reine Flasche ab und bewahrt im Dunkeln auf.

Reaktionen auf trockenem Wege.

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

Alle Ammonsalze sind flüchtig, teils mit, teils ohne Zersetzung.

Zersetzung tritt bei den Ammonsalzen mit feuerbeständigen Säuren ein. (Borsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure und Vanadinsäure.)

---

[1]) Vgl. L. W. Winkler, C. B. 1899, II, S. 320.

[2]) Ammoniakfreies Wasser erhält man durch Destillation von gewöhnlichem, destilliertem Wasser oder gutem Brunnenwasser, nach Zusatz von etwas Soda. Das zuerst übergehende Destillat, welches immer Ammoniak enthält, wird so lange beseitigt, bis die Nesslersche Reaktion negativ ausfällt, was eintritt, wenn ungefähr ¼ des ursprünglichen Wassers destilliert ist. Was nun übergeht, ist frei von Ammoniak und wird zur Bereitung der Nesslerschen Lösung verwendet. Die Destillation muß aber unterbrochen werden, wenn etwa ⅚ des anfänglichen Wasserquantums destilliert sind, weil der Rest wiederum Ammoniak enthalten kann. (Zersetzung stickstoffhaltiger, organischer Substanzen, die im Wasser vorkommen können und ihren Stickstoff erst dann als Ammoniak abgeben, wenn die Lauge stärker konzentriert wird.)

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

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

das Nitrit: Wasser und Stickstoff:

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

das Sulfat: Wasser, Stickstoff, Ammoniak und Schwefeldioxyd:

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

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

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

$$(NH_4)_3PO_4 \rightarrow 3\,NH_3 + H_2O + \underset{\text{Metaphosphorsäure}}{HPO_3}$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow 4\,H_2O + N_2 + Cr_2O_3$$

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

Hydroxylamin $NH_2(OH)$; Mol.-Gew. = 33·034.

F. P. = 33°; S. P. = 58° bei 22 *mm* Druck.

Bildung. Bei der Reduktion der salpetrigen Säure (und Salpetersäure) mit naszierendem Wasserstoff entsteht zunächst untersalpetrige Säure, die bei weiterer Einwirkung des Wasserstoffes in Hydroxylamin und schließlich in Ammoniak übergeht:

$$\underset{\text{Salpetrige Säure}}{O=N-OH} \rightarrow \underset{\text{Untersalpetrige Säure}}{\begin{matrix} N-OH \\ \| \\ N-OH \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{Hydroxylamin}}{H_2=N-OH} \rightarrow \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}$$

Im großen wird das Hydroxylamin nach dem Verfahren von Raschig (B. B. 1888, Ref., S. 116) durch Reduktion des Natriumnitrits mittels Natriumbisulfit dargestellt:

$$\begin{matrix} N-ONa \\ =O \end{matrix} + \begin{matrix} HSO_3Na \\ HSO_3Na \end{matrix} \rightarrow NaOH + \underset{\text{Hydroxylamindisulfonsaures Natrium.}}{N\begin{matrix} -OH \\ -SO_3Na \\ -SO_3Na \end{matrix}}$$

Versetzt man das sehr leicht lösliche Natriumsalz mit KCl, so entsteht das schwer lösliche Kaliumsalz, das sich leicht von der Mutterlauge trennen läßt. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure bei 130° unter Druck entsteht das in monoklinen Säulen kristallisierende Hydroxylaminsulfat:

$$\begin{matrix} -OH \\ 2\,N-SO_3K \\ -SO_3K \end{matrix} + 4\,H_2O + H_2SO_4 \rightarrow 4\,KHSO_4 + (NH_2[OH])_2 . H_2SO_4.$$

Durch Behandeln des Sulfats mit Bariumchlorid erhält man das Hydroxylaminchlorhydrat: $NH_2OH.HCl$.

Sowohl das Sulfat als auch das Chlorhydrat sind Handelsartikel. Ersteres ist in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich, letzteres kristallisiert in monoklinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol, namentlich in Methylalkohol, leicht löslich.

Die freie Base ist fest, sehr hygroskopisch, in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich. Die frische Lösung ist geruchlos (Unterschied von Ammoniak), aber nach und nach zerfällt die sehr wenig beständige Base in Wasser, Ammoniak und Stickstoff. Das Hydroxylamin kann nur unter vermindertem Drucke destilliert werden. Schon bei 90° zersetzt es sich unter starker Gasentwicklung und bei etwas höherer Temperatur findet die Zersetzung explosionsartig statt.

Das Hydroxylamin wirkt kräftig reduzierend, und zwar 1-, 2-, oder 3-wertig, je nachdem es zu N_2, N_2O oder NO oxydiert wird. Es kann auch 2-wertig oxydierend wirken, wobei es zu NH_3 reduziert wird. Dieses verschiedene Verhalten scheint darauf hinzudeuten, daß das Hydroxylamin in zwei tautomeren Formen existiert: NH_2OH und NH_3O, von welchen die zweite in alkalischer Lösung oxydierend wirkt.[1]) Durch diese, von der Unsymmetrie des Moleküls herrührende Eigenschaft, ist das Hydroxylamin leicht von Ammoniak zu unterscheiden.

Reaktionen.

1. **Fehlingsche Lösung** wird schon in der Kälte, rascher in der Wärme, unter Entwicklung von Stickoxydul und Abscheidung von gelbem Cuprooxyd reduziert:

$$2\,NH_2(OH) + 4\,Cu^{\cdot\cdot} + 8\,OH' \rightarrow 7\,H_2O + N_2O + 2\,Cu_2O.$$

Da das N_2O das Anhydrid der untersalpetrigen Säure ist, so kann man wohl annehmen, daß das Hydroxylamin auf Kosten des Sauerstoffes des Cuprioxyds zunächst zur unbeständigen untersalpetrigen

[1]) L. W. Jones, Am. Soc. 36, 1926 (1914). Ohne weiteres verständlich nach der Octet-Theorie. Vgl. J. A. Cranston, The Structure of Matter, 1925, S. 142.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Säure oxydiert wird, die dann sofort in Wasser und Stickoxydul zerfällt:

$$2\,NH_2OH + 4\,Cu^{\cdot\cdot} + 8\,OH' \rightarrow 6\,H_2O + HO - N = N - OH + 2\,Cu_2O$$

und $$HO - N = N - OH \rightarrow H_2O + N_2O.$$

Empfindlichkeit 1 : 70000 bei Abwesenheit von Ammoniak, bei Anwesenheit des letzteren ist die Empfindlichkeit viel geringer; nach C. Brenner ist sie dann nur 1 : 7000.

2. Mercurichlorid wird nur bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge zu Metall reduziert:

$$2\,NH_2OH + 2\,HgCl_2 + 4\,OH' \rightarrow 2\,Hg + N_2O + 4\,Cl' + 5\,H_2O$$

Nach C. Brenner führt man diese Reaktion wie folgt aus.

Man versetzt die auf Hydroxylamin zu prüfende Lösung mit 1 Tropfen 2 n-Natronlauge, berührt hierauf die Wandung des Reagenzglases mit einem mit $HgCl_2$-Lösung benetzten Glasstab und schüttelt um. Bei 1 : 10000000 tritt in der Kälte eine deutliche Graufärbung auf, die am besten wahrgenommen wird, wenn man das Glas gegen einen dunklen Hintergrund hält und das Licht von oben einfallen läßt. Gleichzeitig mit diesem Versuch führe man einen blinden Versuch aus mit der gleichen Menge Natronlauge und $HgCl_2$, wobei, wenn nicht zu viel $HgCl_2$ verwendet wurde, die Lösung vollkommen klar bleibt. Bei Gegenwart von Ammoniak ist die Vergleichslösung infolge der Bildung von Mercuriamidochlorid bläulich trübe; versetzt man sie aber mit Hydroxylamin, so schlägt, bei einer Konzentration von 1 : 1000000, die bläuliche Nuance deutlich in grau um.

3. Alkalinitrite. Übergießt man eine konzentrierte Lösung eines Hydroxylaminsalzes tropfenweise mit einer konzentrierten Alkalinitritlösung,[1]) so entwickelt sich Stickoxydul, das insofern mit Sauerstoff verwechselt werden könnte, als ein glimmender Holzspan sich darin entzündet. Von Sauerstoff unterscheidet sich das Gas dadurch, daß es mit Stickoxyd keine braunen Dämpfe (NO_2) gibt.

Bei der Einwirkung des Nitrits auf das Hydroxylaminsalz bilden sich zunächst freies Hydroxylamin und freie salpetrige Säure, die dann aufeinander reagieren unter Bildung der sehr unbeständigen untersalpetrigen Säure, die sofort in Wasser und Stickoxydul zerfällt:

a) $$H_2N(OH) \cdot HCl + NaONO \rightarrow NaCl + H_2N(OH) + ON(OH)$$

b) $$\begin{matrix} H_2 & NOH \\ O & NOH \end{matrix} \rightarrow H_2O + HO - N = N - OH$$

c) $$HO - N = N - OH \rightarrow H_2O + N_2O$$

[1]) Nicht umgekehrt, weil die Reaktion sich dann zu heftig abspielt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

4. Vanadinsäure. Versetzt man eine saure Lösung eines Alkalivanadats mit einem Hydroxylaminsalz, so färbt sich die Lösung blau, indem die Vanadinsäure zu Vanadylsalz, unter Entwicklung von Stickstoff, reduziert sind:

$$HVO_3 + H_3NOH^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow \tfrac{1}{2} N_2 + 3 H_2O + VO^{\cdot\cdot}$$

Die Reaktion ist nicht sehr empfindlich.

5. Ferrisalze in saurer Lösung werden in der Hitze zu Ferrosalzen reduziert. Ist das Ferrosalz in großem Überschuß vorhanden, so wird das Hydroxylamin glatt zu Stickoxydul reduziert:

$$4 Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2 H_3NOH^{\cdot} \rightarrow 4 Fe^{\cdot\cdot} + 6 H^{\cdot} + N_2O + H_2O$$

Ist aber nur wenig Ferrisalz zugegen, so spielt sich neben dieser Reaktion noch die folgende ab:

$$3 Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_3NOH^{\cdot} \rightarrow 3 Fe^{\cdot\cdot} + 4 H^{\cdot} + NO$$

Hier, wie in den vorhergehenden Reaktionen, wirkt das Hydroxylamin reduzierend, Ferrooxyd (also Ferrosalzen in alkalischer Lösung) gegenüber aber wirkt es oxydierend:

$$NH_3O + H_2O + 2 Fe(OH)_2 \rightarrow 2 Fe(OH)_3 + NH_3$$

6. Platinchlorwasserstoffsäure erzeugt keine Fällung. (Unterschied von Ammoniak.)

7. Bambergers Reaktion.[1]) Diese äußerst empfindliche Reaktion wird wie folgt ausgeführt: „Die zu prüfende (meist mineralsaure) Lösung wird mit überschüssigem Natriumacetat und mit einer Spur Benzoylchlorid, das man zweckmäßig mit einem feinen Glasstab einführt, versetzt, bis zum Verschwinden des stechenden Geruches, d. h. etwa 1 Minute schüttelt; darauf setzt man verdünnte Salzsäure und dann einige Tropfen Ferrichloridlösung dazu. Bei Anwesenheit von Hydroxylamin entsteht eine violette Färbung."

Durch das Benzoylchlorid wird das Hydroxylamin in Benzhydroxamsäure übergeführt, die mit $FeCl_3$ die charakteristische Färbung gibt:

$$H_2N(OH) + C_6H_5COCl \rightarrow HCl + \begin{matrix} C_6H_5CO \\ \diagdown \\ \quad N - OH \\ \diagup \\ H \end{matrix}$$

Benzoylchlorid — Benzhydroxamsäure

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sehr groß; es läßt sich leicht, bei Abwesenheit von Ammoniak, nach C. Brenner Hydro-

[1]) B. B. 32 (1899) S. 1805.

xylamin bei einer Konzentration von 1 : 200000 und, bei Anwesenheit von Ammoniak, bis zu einer Konzentration von 1 : 5000 nachweisen.

Bemerkung. Bei Gegenwart von freiem Ammoniak säuert man mit verdünnter Salzsäure an und verfährt, wie oben angegeben. Da die violette Färbung bei Gegenwart von zu viel Salzsäure gestört wird, empfiehlt C. Brenner, das $FeCl_3$ zu der essigsauren Lösung zuzusetzen und hierauf tropfenweise Salzsäure, bis die braune Farbe in violett umschlägt.

Hydrazin $\begin{matrix} N = H_2 \\ | \\ N = H_2 \end{matrix}$; **Mol.-Gew. = 32·048.**

F. P. = 1·4°; S. P. = 113°. Dichte = 1·013.

Darstellung nach Raschig (Ch. Ztg. 31 (1907), S. 926, u. Ch. Centralbl. 1907, II, S. 1387). Durch Einwirkung von Alkalihypochloriten auf Ammoniak entsteht zunächst Monochloramin, das durch weitere Einwirkung von Ammoniak Hydrazin liefert:

1. $NaOCl + NH_3 \rightarrow NaOH + \underset{\text{Monochloramin}}{NH_2Cl}$

2. $NH_2Cl + NH_3 \rightarrow HCl + N_2H_4$.

Zur Darstellung löst man 100 *g* NaOH in möglichst wenig Wasser, fügt 600 *g* Eis hinzu, leitet Chlor bis zur Gewichtszunahme von 71 *g* ein und verdünnt hierauf zu 1 *l*. Zu 100 *ccm* dieser Lösung gießt man eine Mischung von 200 *ccm* 20%igem Ammoniak und 5—10 *ccm* einer 10%igen Leimlösung, welche eine vorzeitige Zersetzung verhindert, kocht schnell auf und erhält solange im Sieden, bis der Geruch des Ammoniaks verschwunden ist. Nach dem Erkalten fügt man unter Umrühren konzentrierte H_2SO_4 in großem Überschuß hinzu, wobei nach einigen Minuten das saure Hydrazinsulfat ausfällt.

Das Hydrazin ist im Handel als Chlorhydrat und Sulfat:

$\begin{matrix} & & -H.Cl \\ H_2 & = & N \\ & & \vert \\ H_2 & = & N \end{matrix}$	$\begin{matrix} & & -H.SO_3H \\ H_2 & = & N \\ & & \vert \\ H_2 & = & N \end{matrix}$	$\begin{matrix} & & -H.OH \\ H_2 & = & N \\ & & \vert \\ H_2 & = & N \end{matrix}$
Chlorhydrat	Sulfat	Hydrazinhydrat

Das freie Hydrazin verbindet sich leicht mit Wasser unter Bildung von Hydrazinhydrat.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Alle diese Körper sind starke Reduktionsmittel; sie geben leicht den Wasserstoff ab und entwickeln Stickstoff (Unterschied von Hydroxylamin).

Reaktionen.

1. **Jodate** werden in der Kälte langsam, in der Hitze rascher zu Jod, unter Entwicklung von Stickstoff, reduziert:

$$4\,JO_3' + 5\,N_2H_4 + 4\,H^{\cdot} \rightarrow 12\,H_2O + 5\,N_2 + 2\,J_2$$

Nach R. Schwarz gelingt die Reaktion am besten in schwach saurer Lösung.

Man versetzt die Lösung des Jodats mit einigen Tropfen verdünnter H_2SO_4, fügt Stärke und die auf Hydrazin zu prüfende Lösung hinzu und erhitzt bis zu beginnendem Sieden. Bei Anwesenheit von Hydrazin tritt nach dem Erkalten Blaufärbung auf.

Empfindlichkeit = 1 : 100000.

2. **Permanganate** werden in saurer Lösung entfärbt.

Empfindlichkeit = 1 : 2000000.

3. **Fehlingsche Lösung** wird in der Hitze unter Abscheidung von rotem Cuprooxyd reduziert:

$$N_2H_4 + 4\,Cu^{\cdot\cdot} + 8\,OH' \rightarrow 2\,Cu_2O + N_2 + 6\,H_2O$$

Empfindlichkeit = 1 : 70000.

4. **Jodlösungen** werden von Hydrazinsalzen bei Gegenwart von $NaHCO_3$ entfärbt:

$$N_2H_4 + 2\,J_2 \rightarrow 4\,J' + 4\,H^{\cdot} + N_2$$

Empfindlichkeit = 1 : 10000000.

5. **Vanadinsäure** wird in saurer Lösung in der Wärme blau gefärbt:

$$4\,HVO_3 + N_2H_4 + 8\,H^{\cdot} \rightarrow 8\,H_2O + N_2 + 4\,VO^{\cdot\cdot}$$

Empfindlichkeit = 1 : 50000—100000.

6. **Mercurichlorid** wird bei Gegenwart von Natronlauge, nicht aber bei Gegenwart von Natriumacetat allein, zu Metall reduziert:

$$N_2H_4 + 2\,HgCl_2 + 4\,OH' \rightarrow 2\,Hg + N_2 + 4\,Cl' + 4\,H_2O$$

Empfindlichkeit = 1 : 70000.

7. **Goldchlorid** wird in alkalischer Lösung zu Metall reduziert:

$$4\,Au^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,N_2H_4 \rightarrow 12\,H^{\cdot} + 3\,N_2 + 4\,Au.$$

Empfindlichkeit = 1 : 10000000.

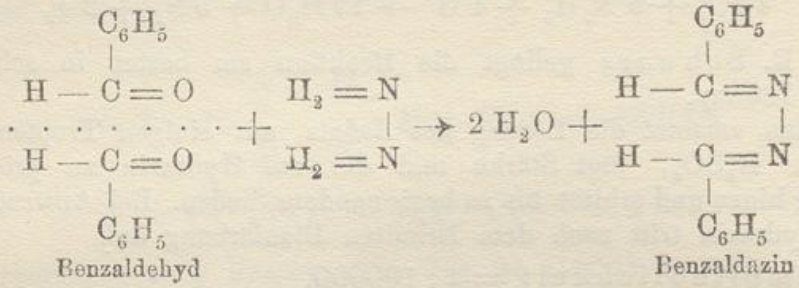
UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

8. **Ammoniakalische Silberlösung** wird zu Metall reduziert:

$$4\,[Ag(NH_3)_2]^{\cdot} + N_2H_4 \rightarrow 4\,NH_4^{\cdot} + 4\,NH_3 + N_2 + 4\,Ag.$$

Empfindlichkeit = 1 : 10000000.

9. **Benzaldehyd**, erzeugt mit Hydrazinsalzen, am besten bei Gegenwart von ganz wenig verdünnter H_2SO_4, eine gelbe, kristallinische Fällung von Benzaldazin (F. P. = 93° C):



Benzaldehyd — Benzaldazin

Dies ist die beste Reaktion zur Identifizierung des Hydrazins (vgl. Curtius u. Jay, Journ. pr. Ch. (2), 39, S. 44).

Empfindlichkeit nach R. Schwarz = 1 : 100000.

10. **Salpetrige Säure** erzeugt mit Hydrazinsalzen explosiven Stickstoffwasserstoff:

$$N_2H_4 + H^{\cdot} + NO_2' \rightarrow 2\,H_2O + N_3H.$$

Für die Ausführung dieser sehr gefährlichen Reaktion siehe Stickstoffwasserstoffsäure.

Magnesium Mg. At.-Gew. = 24·32.

Ordnungszahl: 12; Dichte: 1·75; Atomvolum: 13·9; Schmelzpunkt: 651° C; Wertigkeit 2; Normalpotential ca. — 2·7.

Vorkommen. Die Magnesiumverbindungen sind in der Natur sehr verbreitet. Die wichtigsten Magnesiummineralien sind Magnesit ($MgCO_3$), rhomboedrisch, isomorph dem Calcit; Dolomit $CaMg(CO_3)_2$; Brucit ($Mg(OH)_2$), rhomboedrisch; Karnallit ($MgCl_2, KCl + 6\,H_2O$), rhombisch; Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$), monoklin; Bittersalz ($MgSO_4 + 7\,H_2O$), rhombisch; Spinell ($MgAl_2O_4$), regulär, isomorph dem Magnetit (Fe_3O_4) und dem Chromit ($FeCr_2O_4$). Ferner kommt das Magnesium in zahlreichen Silikaten vor.

Die Magnesiumsilikate bilden Mischkristalle von außerordentlich variabler Zusammensetzung.[1])

Durch Polymorphie und Mischsalzbildung besonders mannigfaltig sind die Verhältnisse bei dem rhombisch und monoklin kristal-

[1]) Vgl. J. Jakob, Helv. Chim A. 3, 669 (1920).

lisierenden Pyroxenen und Amphibolen, denen das Silikat $Mg_2(SiO_4SiO_2)$ zugrunde liegt, worin Mg durch Fe und Ca ersetzbar ist. Hierher gehören auch die Hornblenden. Forsterit Mg_2SiO_4 als Grundsubstanz der Olivine.

Unter den wasserhaltigen Magnesiumsilikaten sind die Serpentine $(SiO_4)_2(Mg, Fe)_3H_2 . H_2O$ am häufigsten. Grammatit $(SiO_4SiO_2)_4Ca_2Mg_5H_2$, ebenso wie der Serpentin oft feinfaserig als Asbest. Talk $(SiO_3)_4H_2Mg_3$, in dichter Form als Speckstein.

Das Chlorophyll, der grüne Pflanzenfarbstoff, enthält organisch gebundenes Magnesium. Bei den Funktionen des tierischen Organismus spielt das Magnesiumion eine wichtige Rolle durch seine regulatorische Wirkung gegenüber den Alkaliionen.

Magnesiummetall ist silberweiß. Es zersetzt das Wasser bei Zimmertemperatur unter Bildung des wenig löslichen Hydroxyds $Mg(OH)_2$, welches dem Wasser schwach alkalische Reaktion erteilt. Noch unterhalb der Rotglut verliert das Magnesiumhydroxyd ein Mol Wasser und geht in das Oxyd über. Von etwa 300° verbindet an sich das Metall mit trockenem Stickstoff zu grünlichgelbem Nitrid. Der Luftstickstoff kann auf diese Weise vollständig von den Edelgasen getrennt werden. Das Magnesiumnitrid wird von Wasser leicht zersetzt:

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

Magnesiumion ist farblos und bildet mit etlichen mehrwertigen Anionen von Säuren mittlerer Stärke schwerlösliche Salze. Seine Salze mit den schwächsten Anionen werden in wässeriger Lösung durch Hydrolyse praktisch vollkommen zersetzt, so z. B. das Sulfid. Auch die Salze mit starken Säuren neigen zu hydrolytischer Spaltung. Erhitzt man das Chlorid $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$ auf 106° und höher, so entweichen bedeutende Mengen von HCl, während unlösliches basisches Salz zurückbleibt. Die Neigung zur Hydrolyse geht mit der Tendenz zur Bildung wasserhaltiger Salze parallel.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak. Versetzt man eine neutrale Magnesiumsalzlösung bei Abwesenheit von Ammonsalzen mit Ammoniak, so entsteht eine weiße gallertige Fällung von Magnesiumhydroxyd, die aber keineswegs quantitativ ist. Durch einen großen Überschuß von Ammoniak wird die Fällung zwar reichlicher; sie bleibt aber unvollständig.

Die Fällung nach der Gleichung:

$$Mg^{\cdot\cdot} + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2\,NH_4^{\cdot}$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

ist reversibel. Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist die Dissoziation des Ammoniaks so weit zurückgedrängt, daß die herrschende OH-Konzentration nicht mehr zur Fällung von Magnesiumhydroxyd ausreicht. In Gegenwart von Ammonsalzen bleibt daher die Magnesiumlösung beim Zusatz des Ammoniaks vollkommen klar, oder es bildet sich beim Eintropfen eine vorübergehende Trübung, die aber beim Umschwenken sofort wieder verschwindet.

Es genügen bereits die nach der obigen Gleichung entstehenden NH_4-Ionen, um die Fällung des Magnesiums unvollständig zu machen.

Dieses Verhalten ist aus dem Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds und der Dissoziation des Ammoniaks ohne weiteres verständlich. Aus dem Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds

$$(Mg^{\cdot\cdot})(OH')^2 = 1{\cdot}4 \,.\, 10^{-11};\ (OH) = \sqrt{\frac{1.4 \,.\, 10^{-11}}{(Mg^{\cdot\cdot})}} \quad . \ . \ 1)$$

erhalten wir z. B. die OH-Konzentration, die nötig ist, um das Magnesiumion bis auf 10^{-3} Mole pro Liter zu fällen, wie folgt:

$$(OH') = \sqrt{\frac{1{\cdot}4 \,.\, 10^{-10}}{10^{-3}}} = 1{\cdot}2 \,.\, 10^{-4} \quad . \ . \ . \ . \ 1\,a)$$

Anderseits ergibt sich aus der Dissoziationskonstanten des Ammoniaks die OH-Konzentration einer ammonsalzhaltigen Lösung zu:

$$1{\cdot}8 \,.\, 10^{-5} = \frac{(NH_4^{\cdot})(OH')}{(NH_3)};\ (OH') = 1{\cdot}8 \,.\, 10^{-5} \frac{(NH_3)}{(NH_4^{\cdot})} \quad . \ . \ . \ 2)$$

worin (NH_3) die Konzentration des freien Ammoniaks und $(NH_4^{\cdot})$ die Konzentration der Ammoniumionen in der Lösung darstellt.

Um nun das Magnesiumion bis auf 10^{-3} Mole pro Liter als Hydroxyd zu fällen, muß die Ammoniaklösung die durch Gl. 1 *a* ausgedrückte Alkalität der Magnesiumhydroxydlösung $(OH') = 1{\cdot}2 \,.\, 10^{-4}$ erreichen. Aus dem Vergleich mit Gl. 2 folgt dann:

$$1{\cdot}2 \,.\, 10^{-4} = 1{\cdot}8 \,.\, 10^{-5} \frac{(NH_3)}{(NH_4^{\cdot})};\quad \frac{(NH_3)}{(NH_4^{\cdot})} = 6{\cdot}7$$

Damit Magnesiumion bis auf 10^{-3} Mol pro Liter gefällt wird, muß das Verhältnis von Ammoniak zu Ammoniumion in der Lösung $(NH_3) : (NH_4^{\cdot}) = 6{\cdot}7$ sein. In ganz analoger Weise findet man, daß bei einem Verhältnis von $(NH_3) : (NH_4^{\cdot}) = 2$ die Fällung des Magnesiumions bis auf 10^{-2} Mole erfolgt. Da die Ammonsalze der starken Säuren vollständig dissoziiert sind, dürfen wir in erster Näherung (indem wir die Aktivität der Ionen gleich 1 setzen) $(NH_4^{\cdot})$ der molaren Konzentration des gelösten Ammonsalzes gleichsetzen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die obige Überschlagsrechnung zeigt, daß nur bei einem sehr großen Überschuß von Ammoniak eine weitgehende Fällung von Magnesiumhydroxyd erfolgen kann. Wir können überdies den allgemeinen Schluß ziehen, daß Metallhydroxyde mit einer Löslichkeit in der Gegend von 10^{-4} Mole pro Liter von Ammoniak allein nicht vollständig gefällt werden und in Gegenwart von einer größeren Konzentration von Ammonsalzen überhaupt nicht gefällt werden.

Dieses Verhalten zeigen in der Tat, mit Ausnahme von Beryllium, die zweiwertigen Glieder der Schwefelammoniumgruppe. Im Gegensatz dazu werden die folgenden dreiwertigen Ionen dieser Gruppe $Fe^{\cdots}$, $Al^{\cdots}$ und $Cr^{\cdots}$ und die seltenen Erden von Ammoniak auch in Gegenwart von Ammonsalzen praktisch vollständig als Hydroxyde gefällt.

2. Bariumhydroxyd und die Alkalihydroxyde fällen in Abwesenheit von Ammoniumionen quantitativ:

$$Mg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightarrow Mg(OH)_2$$

Man darf die Fällung als quantitativ betrachten, wenn die Lösung 0·01-n alkalisch gemacht wird (Indikator Nitramin: deutlich orange braun).

3. Ammonkarbonat[1]) fällt bei Abwesenheit von Ammonsalzen stets basisches Salz, meistens nur beim Erwärmen oder nach längerem Stehen. Die Zusammensetzung des ausfallenden Salzes schwankt mit der Temperatur und der Konzentration der Lösung; oft erhält man folgendes Salz:

$$4\,Mg^{\cdot\cdot} + 4\,CO_3'' + HOH \rightarrow Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 + CO_2$$

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

$$Mg^{\cdot\cdot} + HPO_4'' + NH_3 \rightarrow MgNH_4PO_4$$[2])

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

---

[1]) Verwendet man zu dieser Reaktion eine Lösung des käuflichen Ammonkarbonats (vgl. S. 88), so erhält man nicht den amorphen basischen Niederschlag, sondern einen kristallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $MgCO_3 + 3\,H_2O$. Nur bei Gegenwart von Ammoniak entsteht das basische Salz (vgl. Fichter und Osterwalder, Z. f. analyt. Ch. 1916, S. 389).

[2]) Das Magnesiumammoniumphosphat enthält 6 Molekeln Kristallwasser.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf trockenem Wege.

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

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

Nachweis der Alkalien neben Magnesium und Trennung von letzterem.

Es seien diese Metalle in Form ihrer Chloride vorhanden.

Man prüft zunächst einen kleinen Teil der Substanz auf Ammonium, durch Erhitzen mit Natronlauge. Der Rest der Substanz wird zur Prüfung auf Magnesium, Kalium und Natrium verwendet. Man teilt ihn in zwei Teile und prüft den einen Teil auf Magnesium, den anderen auf Kalium und Natrium.

Zur Prüfung auf Magnesium löst man die Substanz in möglichst wenig Wasser, oder wenn eine Lösung vorlag, so verdampft man zur Trockene und löst dann in wenig Wasser, fügt, falls die Prüfung auf Ammoniumverbindungen negativ ausfiel, etwas Chlorammonium hinzu und hierauf Ammoniak. Entsteht jetzt schon eine Fällung, so muß noch mehr Chlorammonium hinzugesetzt werden, bis sich der entstandene Niederschlag von $Mg(OH)_2$ wieder löst. Nun setzt man Natriumphosphatlösung hinzu und reibt die Gefäßwände mit einem Glasstabe. Bei Anwesenheit von Magnesiummengen bis zu einigen Zehntel Milligramm pro 100 *ccm* Lösung, wird nach 2—3 Minuten sicher eine Fällung von kristallinischem Magnesiumammoniumphosphat entstehen Entsteht aber keine Fällung, so stelle man das Glas beiseite und beobachte nach zwölfstündigem Stehen, ob sich nicht am Boden und an der Gefäßwandung kleine Kristalle abgesetzt haben, am besten zu sehen nach Ausgießen der Flüssigkeit. Entstehen Kristalle, so sind Spuren von Magnesium vorhanden.[1])

Prüfung auf Kalium und Natrium.

Zunächst muß die Lösung von Magnesium befreit werden, und da meistens Ammonsalze zugegen sind, so verdampft man zur

[1]) Für eine weitere Trennung vgl. Z. f. angew. Ch. 1915 (Ref.), S. 589.

Trockene und verjagt die Amonsalze durch gelindes Glühen (die Schale darf nicht rotglühend werden), um keinen Verlust an Alkalien zu erleiden. Der Glührückstand wird mit wenig Wasser versetzt (es ist nicht nötig, daß hiebei eine klare Lösung entstehe; bei Anwesenheit von Magnesium bleibt meistens basisches Magnesiumsalz ungelöst) und Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion hinzugefügt; dann kocht man und filtriert das entstandene Magnesiumhydroxyd ab. Diese Operation muß in einer Platin- oder guten Porzellanschale, nie im Glasgefäß vorgenommen werden, weil leicht Alkali vom Glas aufgenommen wird. Das Filtrat, das nun frei von Magnesium ist, säuert man sorgfältig mit Salzsäure an, befreit von überschüssigem Baryt durch Fällen mit Ammonkarbonat und Ammoniak bei Siedetemperatur, filtriert das kristallinisch gewordene Bariumkarbonat, verdampft das Filtrat zur Trockene, verjagt die Ammonsalze, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser und überzeugt sich, durch einen abermaligen Zusatz von einigen Tropfen Ammonkarbonat und Ammoniak, ob die Fällung der Bariumsalze vollständig war, filtriert, verjagt von neuem die Ammonsalze, löst in möglichst wenig Wasser, filtriert von ausgeschiedener Kohle (herrührend von einem geringen Gehalt des Ammoniaks an Pyridinbasen, die beim Glühen verkohlen) ab und prüft einen kleinen Teil der Lösung auf einem Uhrglas mittels Platinichlorwasserstoffsäure auf Kalium: ein gelber, kristallinischer Niederschlag zeigt Kalium an. Den größeren Teil der Lösung benützt man zur Prüfung auf Natrium mittels der Flammenreaktion und des Kaliumpyrostibiats: Ein weißer kristallinischer Niederschlag zeigt Natrium an (vgl. S. 64).

Die Schaffgottsche Methode[1])
modifiziert von F. A. Gooch und E. A. Eddy[2]).

Die Methode beruht darauf, daß Magnesiumsalze durch eine konzentrierte ammoniakalische Ammonkarbonatlösung und Alkohol quantitativ als Magnesiumammoniumkarbonat gefällt werden:

$$Mg^{\cdot\cdot} + 4\,NH_4^{\cdot} + 2\,CO_3'' + 4\,H_2O \rightarrow$$
$$\underbrace{Mg\,(NH_4)_2\,(CO_3)_2 \cdot 4\,H_2O} + 2\,NH_4^{\cdot}$$

Reagens. 180 *ccm* konzentriertes Ammoniak + 800 *ccm* Wasser + 900 *ccm* absoluten Alkohol sättigt man mit Ammonkarbonat.

Ausführung der Trennung. Man versetzt die möglichst konzentrierte, ammonsalzfreie Lösung mit dem gleichen Volumen ab-

[1]) Ann. Phys 194 (1858), S. 482.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Ch. (1908), S. 427.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

soluten Alkohols und hierauf mit dem gleichen Volumen der alkoholischen Schaffgottschen Lösung, läßt 2—3 Stunden stehen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockene verdampft, die Ammonsalze durch schwaches Glühen vertrieben und der Rückstand wie oben angegeben, auf Kalium und Natrium geprüft.

IV. Gruppe, oder Gruppe alkalischer Erden.

Calcium, — Strontium, — Barium.

Allgemeine charakteristische Eigenschaften.

Die alkalischen Erden bilden Oxyde von der Form RO; sie nehmen aber noch weiter Sauerstoff auf bis zur Bildung von Superoxyden von der Form RO_2, aus welchen Wasserstoffsuperoxyd durch Säuren freigesetzt wird

$$RO_2 + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow H_2O_2 + R^{\cdot\cdot}$$

Das Wasser wird von den alkalischen Erden schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch zersetzt; es handelt sich also um sehr unedle Metalle. Die Ionen der Erdalkalien besitzen die Elektronenanordnung von Edelgasen und bilden dementsprechend keine komplexen Salze (vgl. S. 27). Ihre Affinität zum Sauerstoff nimmt vom Calcium zum Barium erheblich zu. Im selben Sinne steigt auch die Hitzebeständigkeit der Karbonate und Hydroxyde. Die Löslichkeit der Hydroxyde sehen wir vom Calcium zum Barium beträchtlich ansteigen, im selben Sinne wie das Atomvolumen. Über diese Eigenschaft und die Löslichkeit von einigen der wichtigsten Fällungen der Erdalkalien orientieren die folgenden beiden Tabellen.

Hitzebeständigkeit der Karbonate und Hydroxyde.

$MgCO_3$	Beginn	d.	Zersetz.	bei	ca.	300° C,	1	Atm.	CO_2	bei	ca.	450° C
$CaCO_3$	„	„	„	„	„	600° C,	„	„	„	„	„	900° C
$SrCO_3$	„	„	„	„	„	900° C,	„	„	„	„	„	1150° C
$BaCO_3$	„	„	„	„	„	1050° C,	„	„	„	„	„	1350° C
$Mg(OH)_2$	„	„	„	„	„	50° C,	„	„	„	„	„	200° C
$Ca(OH)_2$	„	„	„	„	„	350° C,	„	„	„	„	„	550° C
$Sr(OH)_2$	„	„	„	„	„	450° C,	„	„	„	„	„	800° C
$Ba(OH)_2$	„	„	„	„	„	650° C,	„	„	„	„	„	1000° C

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Molare Löslichkeit einiger Erdkalisalze.

	SO_4	CrO_4	C_2O_4	CO_3	SO_3	F_2	$(OH)_2$
Ca	$1{\cdot}2{\cdot}10^{-2}$	$1{\cdot}4{\cdot}10^{-1}$	$6{\cdot}2{\cdot}10^{-5}$ [3]	$13{\cdot}10^{-5}$	$14{\cdot}10^{-3}$	$2{\cdot}0{\cdot}10^{-4}$	$2{\cdot}0{\cdot}10^{-2}$
Sr	$6{\cdot}2{\cdot}10^{-4}$	$6{\cdot}10^{-1}$	$3{\cdot}8{\cdot}10^{-4}$	$6{\cdot}8{\cdot}10^{-5}$	—	$9{\cdot}3{\cdot}10^{-4}$ [1]	$8{\cdot}3{\cdot}10^{-2}$
Ba	$1{\cdot}1{\cdot}10^{-5}$	$1{\cdot}5{\cdot}10^{-5}$	$5{\cdot}10^{-4}$ [4]	$8{\cdot}8{\cdot}10^{-5}$	$0{\cdot}9{\cdot}10^{-3}$	$9{\cdot}3{\cdot}10^{-4}$ [2]	$27{\cdot}10^{-2}$

Calcium Ca. At.-Gew. = 40·07.

Ordnungszahl: 20; Dichte: 1·58; Atomvolumen: 26·3; Schmelzpunkt: 810°; Wertigkeit 2; Normalpotential: ca. —2·5.

Vorkommen. Das Calcium kommt sehr verbreitet in der Natur vor. In mächtigen Schichten und Gebirgszügen tritt es auf als Karbonat, Kalkstein, oft reich an Versteinerungen. Das Karbonat ($CaCO_3$) kristallisiert dimorph: rhomboedrisch als Calcit oder Kalkspat und rhombisch als Aragonit. Ferner kommt das Calcium als Sulfat in großen Massen vor, bald als monoklin kristallisierender Gips ($CaSO_4 + 2\,H_2O$), bald als wasserfreies Sulfat, als Anhydrit ($CaSO_4$), der rhombisch kristallisiert. Flußspat oder Fluorit (CaF_2), regulär kristallisierend, als Apatit ($3\,Ca_3P_2O_8, Ca\begin{pmatrix}Cl\\F\end{pmatrix}$), hexagonal kristallisierend, dann als begleitender Bestandteil in sehr vielen Silikaten. Als Monosilikat findet sich das Calcium im monoklinen Wollastonit $CaSiO_3$. Das Dicalciumsilikat Ca_2SiO_4, von Le Chatelier künstlich dargestellt, ein häufiger Bestandteil der Hochofenschlacken und der bei hoher Temperatur gebrannten Zemente, hat die merkwürdige Eigenschaft, beim Abkühlen in ein feines Pulver zu zerfallen, infolge innerer Umlagerung. Als Bestandteil der Feldspäte sei der trikline Anorthit $(SiO_2)_2(AlO_2)_2Ca$ erwähnt.

Die Calciumminerale bilden Hauptrepräsentanten von wichtigen mineralogischen isomorphen Gruppen:

Calcitgruppe rhomboedr.	Aragonitgruppe rhombisch.
Calcit $CaCO_3$	Aragonit $CaCO_3$
Magnesit $MgCO_3$	Strontianit $SrCO_3$
Dolomit $\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\Big\}(CO_3)_2$	Witherit $BaCO_3$
	Cerussit $PbCO_3$
Siderit $FeCO_3$	
Zinkspat $ZnCO_3$	
Manganspat $MnCO_3$	

[1]) Bildet 1 Hydrat mit 8 H_2O. — [2]) Bildet 1 Hydrat mit 8 H_2O.
[3]) Bildet 2 Hydrate mit 1 und 3 Mol H_2O.
[4]) Bildet 3 Hydrate mit $\frac{1}{2}$, 2 und $3\frac{1}{2}$ Molen H_2O. Ber. **34**, III, 3313.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

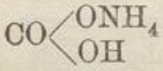
Anhydritgruppe rhombisch. Apatitgruppe hexagonal.

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

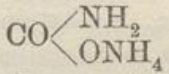
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak, falls es frei von Kohlensäure ist, erzeugt keine Fällung; beim Stehen an der Luft zieht das Reagens aber leicht Kohlensäure an und verursacht alsdann eine Trübung von $CaCO_3$.

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



Ammonbikarbonat



Karbaminsaures Ammonium

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

$$HCO_3' + NH_4OH \rightarrow CO_3'' + NH_4^{\cdot}$$

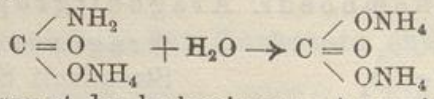
Das käufliche Ammonkarbonat, mit Ammoniak versetzt, erzeugt in Calciumsalzlösungen anfangs eine voluminöse flockige Fällung, welche beim Stehen allmählich, beim Erhitzen rasch, grob kristallinisch wird:

$$Ca^{\cdot\cdot} + CO_3'' \rightarrow CaCO_3$$

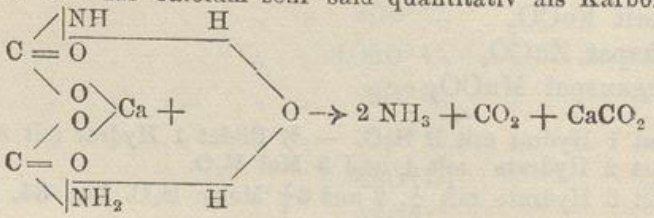
Diese Reaktion ist merklich reversibel. Man wende daher bei der Fällung einen Überschuß des Fällungsmittels an und setze das Erhitzen nicht länger als bis zum Kristallinischwerden des Niederschlages fort. Bei Gegenwart von viel Chlorammonium und wenig Calcium ist die Fällung unvollständig oder sie bleibt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

---

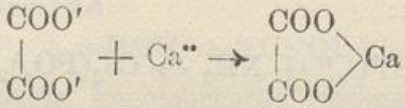
[1]) Das karbaminsaure Ammonium, aus 1 Vol. $CO_2 + 2$ Vol. NH_3 Gas gebildet, geht beim Erwärmen der wässerigen Lösung auf 60° glatt in Ammonkarbonat über:



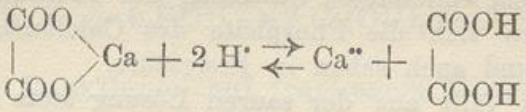
In der Kälte erzeugt das karbaminsaure Ammonium mit Calciumsalzen keine Fällung, weil das Calciumsalz löslich ist. Erhitzt man aber die Lösung auf 60° C, so fällt das Calcium sehr bald quantitativ als Karbonat:



3. **Ammonoxalat** erzeugt aus neutralen oder alkalischen Lösungen in der Kälte eine schlecht zu filtrierende, äußerst fein kristallinische Fällung ($C_2O_4Ca + 3\,H_2O$), tetragonal; in der Hitze oder bei Gegenwart von freier Säure (Salz- oder Oxalsäure), eine grob kristallinische, leicht zu filtrierende Fällung von monoklinem Calciumoxalat:[1])

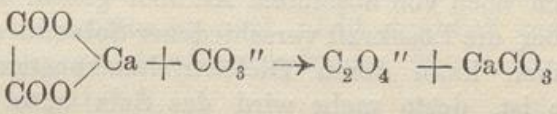


Das Calciumoxalat ist in Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Mineralsäuren:

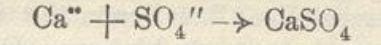


Ammoniak fällt aus dieser Lösung das Calciumoxalat unverändert aus, indem die freigewordene Oxalsäure und die überschüssige Mineralsäure in Ammonsalze verwandelt werden, wodurch die Bedingungen zur Bildung des Calciumoxalats wieder gegeben sind.

Calciumoxalat wird durch Kochen mit Sodalösung leicht in Karbonat verwandelt:



4. **Schwefelsäure** oder Alkalisulfate erzeugen nur in konzentrierten Lösungen eine Fällung von monoklinen Nadeln. Die Reaktion eignet sich zum mikrochemischen Nachweis des Calciums.



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

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

Calciumsulfat löst sich in heißer, verdünnter Salzsäure; ebenso leicht in konzentrierter Ammonsulfatlösung, unter Bildung von $CaSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, welches durch Wasser zersetzt wird.

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

---

[1]) Auch bei Gegenwart von viel Ammonsalz wird das Calcium durch Ammonoxalat in der Hitze nach einigem Stehen quantitativ ausgefällt ($C_2O_4Ca + H_2O$, monoklin). Dieses Salz kommt unter dem Namen Whewellit vereinzelt in Steinkohlenflözen vor. Siehe ferner A. Frey, Diss. E. T. H., Zürich 1925.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

$$Ca^{\cdot\cdot} + HPO_4'' \rightarrow CaHPO_4$$

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

$$3\,Ca^{\cdot\cdot} + 2\,HPO_4'' + NH_3 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2\,NH_4^{\cdot}$$

Wegen der geringen Dissoziation des zweiten und dritten H-Ions der Phosphorsäure ist der Niederschlag, ebenso wie die übrigen Phosphate der zweiwertigen Metalle, säureempfindlich. Bei einer Azidität, die dem vollendeten Umschlag des Indikators Methylorange entspricht, lösen sich die Phosphate des Calciums, d. h. leicht in Mineralsäuren und auch schon in Essigsäure.

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

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

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

Zerfließliche Salze vom Typus der starken Elektrolyte werden gewöhnlich auch noch von absolutem Alkohol gelöst. Zur qualitativen Orientierung über die Lösekraft verschiedener Solventien, ionisierenden Salzen gegenüber, kann deren Dielektrizitätskonstante dienen. Je größer dieselbe ist, desto mehr wird das Salz unter Ionisation gelöst werden können.

Wenn ein Salz in Alkohol leichter löslich ist als in Wasser, so läßt das auf abnormale Ionisationsverhältnisse schließen. Beispiel: Merkurichlorid $HgCl_2$. Wo die molekülweise Auflösung des Kristallgitters durch dessen speziellen Bau begünstigt ist, trifft man in der Regel organische Flüssigkeiten mit kleinerer Dielektrizitätskonstante wie sie das Wasser aufweist, als die bevorzugten Lösungsmittel. Leichte Verdampfbarkeit des zu lösenden Stoffes, das heißt beträchtliche Löslichkeit in Vakuum weist dann darauf hin, daß der betreffende Körper auch in nichtpolaren Solventien löslich ist, sofern die Dampfdrucke des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes nicht zu große Unterschiede in der Größenordnung aufweisen.

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

a) Das Karbid.

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

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

b) Das Phosphid.

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

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

c) Das Nitrid.

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

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, entsteht Karbonat, das weiter in weißes unschmelzbares Oxyd zerfällt. Etwas Oxyd bildet sich schon beim Glühen des Karbonats im Porzellantiegel über einer mittelgroßen Bunsenflamme. Beim Übergießen des erkalteten Rückstandes mit Wasser entsteht $Ca(OH)_2$, das einen Tropfen Phenolphthalein rot färbt. (Unterschied von Strontium- und Bariumkarbonat, die im Porzellantiegel von einer mittelgroßen Bunsenflamme noch nicht merklich zersetzt werden.)

Die flüchtigen Calciumverbindungen färben die nicht leuchtende Gasflamme ziegelrot.

Flammenspektrum: Das Spektrum ist sehr variabel in bezug auf die Intensität und das Vorhandensein einzelner Linien. Erwähnt seien im Orange die Banden 602·4 und 618·3, dann im Gelbgrün die Banden 554·0 und 551·9. Wird die Probe mit HCl in die Flamme gebracht, so treten andere Banden hinzu, z. B. 593·4. Im Violett, manchmal schwer sichtbar, die erste Linie der Hauptserie 442·7, des einfachen Linienspektrums.

Strontium Sr. At.-Gew. = 87·63.

Ordnungszahl 38; Dichte 2·5; Atomvolum 30·33; Schmelzpunkt 800°; Wertigkeit 2; Normalpotential ca. — 2·7.

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

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Ammoniak** wie bei Calcium.

2. **Ammonkarbonat** wie bei Calcium.

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

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

$$Sr'' + SO_4'' \rightarrow SrSO_4$$

Das Strontiumsulfat ist viel schwerer löslich als Calciumsulfat (9091 Teile Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 1 Teil $SrSO_4$), aber leichter als Bariumsulfat. Es ist löslich in kochender Salzsäure, unlöslich in Ammonsulfat. Durch Kochen mit Ammonkarbonatlösung wird das Strontiumsulfat in Karbonat verwandelt:

$$SrSO_4 + CO_3'' \rightleftarrows SrCO_3 + SO_4''$$

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

$$Sr'' + Ca'' + SO_4'' \rightleftarrows SrSO_4 + Ca''$$

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

In verdünntem Alkohol ist das Strontiumchromat viel schwerer löslich als in Wasser; so lösen 100 *ccm* 53 volumprozentigen Alkohols bei Zimmertemperatur 0·0020 *g* $SrCrO_4$ und 0·0880 *g* $CaCrO_4$; 100 *ccm* 29 volumprozentigen Alkohols lösen unter denselben Bedingungen 0·0132 *g* $SrCrO_4$ und 1·2160 *g* $CaCrO_4$.[1])

7. **Kieselfluorwasserstoffsäure.** Keine Fällung, Unterschied von Barium.

8. **Absoluter Alkohol.** Das Nitrat ist nicht zerfließlich; es löst sich nicht in absolutem Alkohol. Das Strontiumchlorid ist nur wenig zerfließlich und löst sich kaum in absolutem Alkohol, dagegen löst sich das wasserhaltige Salz ($SrCl_2 + 6\,H_2O$) nach Fresenius[2]) in 116·4 Teilen kaltem oder 262 Teilen kochendem, 99%igem Alkohol. 100 Teile 66%igen Alkohols[3]) lösen bei 18° 49·8 Teile des wasserhaltigen Salzes.

---

[1]) W. Fresenius und F. Ruppert, Zeitschr. f. anal. Ch. 30 (1891), S. 677.
[2]) Ann. 59, S. 127.
[3]) Hier ist volumprozentiger Alkohol verstanden.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf trockenem Wege.

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

Die flüchtigen Strontiumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme carmoisinrot.

Flammenspektrum: Die Haloidverbindungen des Strontiums geben in der Flamme nach einigen Sekunden alle dasselbe Bandenspektrum. Außerdem geben die Halogenide, wenn man ihre Zersetzung verhindert (durch Zurückdrängen der Dissoziation mit Halogen) ihr spezifisches Spektrum. Sehr leicht erhält man im Orange die Banden 605·9 und 603·3 und im Violett die erste Linie der Hauptserie 460·8 des einfachen Linienspektrums.

Barium Ba. At.-Gew. = 137·4.

Ordnungszahl 56; Dichte 3·8, Atomvolum 36; Schmelzpunkt ca. 850° C, Wertigkeit 2; Normalpotential ca. — 2·8.

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

Witherit ($BaCO_3$), (rhombisch), isomorph dem Aragonit. Baryt oder Schwerspat ($BaSO_4$), rhombisch, isomorph dem Anhydrit. Ferner sei noch das wasserhaltige Bariumaluminiumsilikat, der Harmotom ($5\,SiO_2$, AlO_2Ba, $5\,H_2O$), genannt. Er kristallisiert monoklin und gehört zu den Zeolithen.

Reaktionen auf nassem Wege.

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

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

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

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

$$Ba'' + CrO_4'' \rightarrow BaCrO_4$$

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$2\,Ba^{\cdot\cdot} + Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2\,BaCrO_4 + 2\,H^{\cdot}$$

Durch Zusatz von Natriumacetat werden die gebildeten H-Ionen so weit neutralisiert, daß die Fällung quantitativ verläuft.

$$Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4'' + H^{\cdot} + CH_3CO_2' \rightarrow CH_3CO_2H + BaCrO_4$$

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

$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' \rightarrow BaSO_4$$

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

$$BaSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Ba(HSO_4)_2$$

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

$$BaSO_4 + CO_3'' \rightleftarrows BaCO_3 + SO_4''$$

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

Um Bariumsulfat in Lösung zu bringen, verfährt man daher wie folgt: Man mischt dasselbe mit der vierfachen Menge kalzinierter Soda und schmelzt in einem Platintiegel. Die Schmelze behandelt man mit wenig Wasser, kocht, bis der Schmelzkuchen vollständig zergangen ist, filtriert, wäscht mit Sodalösung, bis im Filtrat keine Schwefelsäure nachgewiesen werden kann, und wäscht erst dann mit Wasser aus. Das so erhaltene $BaCO_3$ löst sich vollständig in Salzsäure auf. Wird die Schmelze mit viel Wasser ausgezogen, so wirkt das entstandene Natriumsulfat auf das Bariumkarbonat ein, unter Bildung von etwas Bariumsulfat. Der in Wasser unlösliche Rückstand löst sich alsdann nicht klar in Salzsäure.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

6. Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt einen weißen, kristallinischen Niederschlag von Kieselfluorbarium:

$$Ba^{\cdot\cdot} + (SiF_6)'' \rightarrow Ba(SiF_6)$$

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

7. Absoluter Alkohol löst weder das Chlorid noch das Nitrat; beide Salze sind nicht zerfließlich. 100 Teile 66%igen[1]) Alkohols lösen bei 18° 3·3 Teile des wasserhaltigen Chlorids ($BaCl_2 + 2H_2O$).

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

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben die Bariumverbindungen keine starkleuchtende Masse, wie Calcium- und Strontiumverbindungen, weil das sich hiebei bildende Barium nur etwas zusammensintert und noch nicht in Oxyd übergeht, von dem das spezifische Leuchten erst zu erwarten ist.

Die flüchtigen Bariumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme gelbgrün. Das Sulfat ist nur in den heißesten Flammen etwas flüchtig, in den gewöhnlichen Gasflammen sieht man kaum eine Färbung. Um die Färbung zu erhalten, verwandelt man das Sulfat in Chlorid, indem man eine kleine Probe am Platindraht in dem oberen Reduktionsraum zu Sulfid reduziert, dieses mit Salzsäure befeuchtet (mittels eines Kapillarrohres) und dann in die Flamme bringt, wobei die charakteristische Flammenfärbung deutlich sichtbar wird.

Flammenspektrum. Ein reiches Bandenspektrum mit den intensivsten Banden im Grün. Erwähnt seien im Rot 649·9 $\mu\mu$; im Rotorange 614·1; im Grün 552·8 und im Blaugrün 487·0. Banden des Bariumchlorids sind 513·9 und 524·2. Daneben sieht man die erste Linie der Hauptserie 553·5 des einfachen Linienspektrums.

Trennung des Calciums, Strontiums und Bariums.

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

Man behandelt die Karbonate in einem kleinen Porzellantiegel mit verdünnter Salpetersäure (in konzentrierter Salpetersäure löst sich Bariumnitrat nicht), bis die Kohlensäureentwicklung auf-

[1]) Hier ist volumprozentiger Alkohol verstanden.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

hört, und dampft (unter beständigem Bewegen des Tiegels) sorgfältig, zur Trockene ein und erhitzt, unter Vermeidung von Glühhitze, so daß die Nitrate nicht zum Schmelzen kommen,[1]) bis die Salpetersäure vollständig verjagt ist. Einen kleinen Teil der erhaltenen Nitrate löst man in möglichst wenig Wasser und versetzt mit gesättigtem Gipswasser:

Ensteht keine Fällung, so ist nur Calcium zugegen.

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

Entsteht sofort eine Fällung, so ist Barium anwesend und Calcium und Strontium können anwesend sein. In den beiden letzten Fällen prüft man die Nitrate auf einen Gehalt an Calcium resp. auf Calcium und Strontium. Zu diesem Zweck extrahiert man den bleibenden Rest der trockenen Nitrate mit sehr wenig absolutem Alkohol, gießt die Lösung, welche Calciumnitrat enthält, durch ein mit Alkohol benetztes Filter, fängt das Filtrat in einem kleinen Porzellantiegel auf und prüft die Flammenfärbung des Rückstandes. Dazu bringt man eine Probe am Platindraht in den Bunsenbrenner und befeuchtet mehrmals mit Salzsäure, zur Regenerierung des flüchtigen Calciumchlorids aus dem gebildeten Oxyd. Ziegelrote Farbe zeigt Calcium an.

Wenn der Rückstand für diese Probe zu klein ist, so wischt man den Tiegel mit einem Stückchen reinstem Filterpapier aus und verascht dasselbe in einer Platindrahtschleife in der Bunsenflamme. Nun löst man das gebildete Oxyd sorgfältig in einem Tropfen Salzsäure, den man mit einer Kapillare zugibt und prüft nun die Flammenfärbung.

Um das Strontium nachzuweisen, wäscht man die zurückgebliebenen Nitrate mehrmals durch Dekantation mit absolutem Alkohol, um alles Calcium zu entfernen, trocknet, vermischt mit überschüssigem, trockenem Chlorammonium und erhitzt, bis keine Ammondämpfe mehr entweichen. Dadurch werden die Nitrate des Strontiums und Bariums in Chloride verwandelt.[2])

Die erhaltenen Chloride kocht man zuerst mit wenig 66%igem Alkohol und prüft die alkoholische Lösung durch Flammenfärbung auf Strontium. Carmoisinrote Flamme zeigt Strontium an. Das in Alkohol unlösliche Bariumchlorid wäscht man mit heißem, 80%igem Alkohol, um zurückgebliebenes Strontiumchlorid zu entfernen, und prüft den Rückstand ebenfalls in der Flamme: Eine gelbgrüne Flamme zeigt Barium an.

---

[1]) Schmelzpunkte: $Ca(NO_3)_2$ ca. 563°; $Sr(NO_3)_2$ 645°; $Ba(NO_3)_2$ 593°.

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Wenn die Menge der Erdalkalikarbonate genügend groß war, so führt man noch Kontrollprüfungen in folgender Weise aus.

Prüfung auf Barium: 1 *ccm* der neutralen Chloridlösung der Erdalkalien wird mit 10 *ccm* $^1/_{10}$ n. Natriumchromatlösung versetzt. Ein gelber Niederschlag, der auf Zusatz von 2 *ccm* 2 n. Essigsäure unverändert bleibt, zeigt Barium an. Teilweise Auflösung des Niederschlages in der Essigsäure deutet auf Strontium.

Prüfung auf Strontium: 1 *ccm* der neutralen Chloridlösung der Erdalkalien wird mit 20 *ccm* $^1/_{10}$ n Natriumchromat versetzt, wobei ein Überschuß zugegen sein soll. Man kocht auf, um den Niederschlag besser filtrierbar zu machen. Nach dem Erkalten wird filtriert und dem Filtrat ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt. Eine deutliche Trübung zeigt Strontium an. In Abwesenheit von Barium kann mit $^1/_{50}$ n. H_2SO_4 auf Strontium geprüft werden, wobei ein weißer Niederschlag von $SrSO_4$ entsteht.

Prüfung auf Calcium: Man versetzt die neutrale Chloridlösung der Erdalkalien mit 10 *ccm* $^1/_{100}$ n. Natriumfluoridlösung oder einer gesättigten Lösung von Bariumfluorid. Bei Gegenwart von Calcium entsteht eine weiße Trübung von Calciumfluorid.

Beim Glühen der reinen Erdalkalikarbonate in einem Porzellantiegel über einem normalen Bunsenbrenner reicht die Temperatur zur weitgehenden Spaltung des $CaCO_3$ in $CaO + CO_2$ aus, während die Karbonate von Strontium und Barium noch nicht zersetzt werden.[1]) In Wasser suspendiert, gibt dann der Niederschlag eine intensiv alkalische Reaktion mit Phenolphthalein. Da jedoch die im Gange der Analyse erhaltenen Erdalkalikarbonate fast immer Spuren von Alkalikarbonaten enthalten, besitzt diese elegante Methode nur eine beschränkte Verwendungsmöglichkeit.

Spuren von Alkalien und alkalischen Erden weist man am besten mit dem Spektroskop nach.

Spektralanalyse.

Gase und Dämpfe, welche zur Lichtemission angeregt werden, strahlen ein charakteristisches Licht aus. So lassen sich z. B. Natriumsalze an der intensiven Gelbfärbung, Kaliumsalze an der Violettfärbung, die sie der Bunsenflamme erteilen, schon mit bloßem Auge erkennen. Durch Bestimmung der Farben des ausgesandten Lichtes nach ihren Wellenlängen läßt sich die Methode außerordentlich verfeinern; sie gestattet dann auch die qualitative Untersuchung von leuchtenden Gasgemischen. Die spektralanalytische Untersuchung beruht auf folgendem Prinzip:

[1]) Raikow, Chem. Ztg. **40**, 781 (1911).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Wird ein Strahl weißen Lichtes durch ein Glasprisma abgelenkt, so wird es dabei zugleich in seine Farben zerlegt, die nun auf einem Schirm aufgefangen werden können, wie Fig. 5 andeutet. Auf diese Weise erhält man das Spektrum des Sonnenlichtes in der Form der kontinuierlichen Farbenübergänge von rot über orange, gelb, grün, blau, indigo, bis zum Violett, wie wir sie vom Regenbogen her kennen. Das Licht von festen und flüssigen glühenden Stoffen zeigt allgemein ein derartiges kontinuierliches Spektrum. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei den leuchtenden Gasen und Dämpfen ein diskontinuierliches Spektrum, welches aus einzelnen scharf begrenzten Linien von bestimmter Wellenlänge besteht.

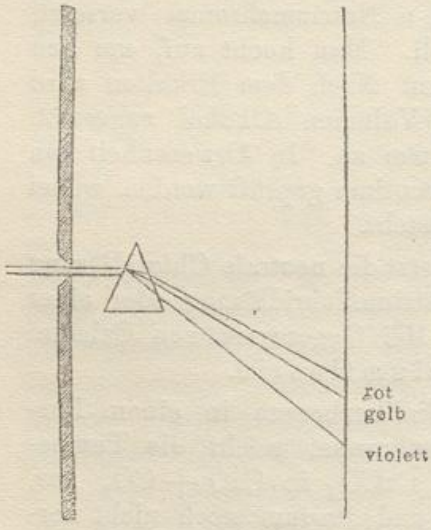


Fig. 5.

Die meisten durchsichtigen Körper brechen die Lichtstrahlen um so mehr, je größer deren Schwingungszahl ist. Es werden also die violetten Strahlen am stärksten, die roten Strahlen am wenigsten abgelenkt (normale Dispersion.) Der Grad der Farbenzerstreuung, das heißt die Länge des resultierenden Spektrums, bestimmt das Unterscheidungsvermögen oder Auflösungsvermögen des Spektroskops. Bei gegebenem Strahlengang hängt die Dispersion noch vom Material des Prismas ab. So wird das weiße Sonnenlicht von Flintglas etwa doppelt so stark wie von Crownglas und etwa dreimal so stark wie von Wasser zerstreut. Nicht nur die totale Größe der Dispersion (gemessen durch die Differenz $n_v - n_r$ der Brechungsexponenten der äußersten violetten und roten Strahlen) hängt vom Material der brechenden Kante ab, sondern auch der Brechungsexponent irgend einer dazwischenliegenden Wellenlänge. Um also die Wellenlänge des Lichtes an irgend einer Stelle des Prismenspektrums zu bestimmen, ist eine Eichung mit Strahlen von bekannter Wellenlänge erforderlich.

Während in der spektroskopischen Forschung die Messung der Linien auf $^1/_{100}$ Angström-Einheiten und noch genauer üblich ist, kann man sich bei einfachen spektralanalytischen Untersuchungen, wie z. B. der Prüfung von analytischen Niederschlägen in der Bunsenflamme wegen der Einfachheit der in Betracht kommenden Spektren gewöhnlich mit einer ganz rohen Messung auf wenige Angström-Einheiten begnügen, um den Ursprung einer Linie zu ermitteln.

1 Angström-Einheit $= 1$ Å $= 10^{-7}$ *mm*. Wo weniger genaue Angaben ausreichen, ist es bequemer, die Wellenlängen im $\mu\mu = 10^{-6}$ *mm* anzugeben. Wir werden uns daher dieses Maßes bedienen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Lage einer Spektrallinie wird theoretisch durch ihre Schwingungszahl ν pro Sekunde bestimmt. Man benützt jedoch in der praktischen Spektroskopie statt dessen meist die Wellenlänge λ, weil diese direkt meßbar ist. Mit der Schwingungszahl ν ist die Wellenlänge λ eines Lichtstrahles durch die Beziehung $\nu . \lambda = c = 3 \cdot 10^{10}$ *cm* verknüpft. Das Produkt $\nu . \lambda$ stellt also den Weg des Lichtes pro Sekunde dar.

Statt der Schwingungszahl pro Sekunde wird vielfach die Wellenzahl $\nu = \frac{1}{\lambda}$ verwendet. Das ist die Anzahl Wellenlängen pro *cm* Lichtweg

Das Spektrum.

Von den längsten beobachteten ultraroten Strahlen von ca. 0·3 *mm* Wellenlänge erstreckt sich das erforschte Spektrum fast ohne Lücken durch das ultrarote Gebiet ($3 . 10^{-2} — 8 . 10^{-5}$ *cm*), das sichtbare Gebiet ($8 . 10^{-5} — 4 . 10^{-5}$), das ultraviolette Gebiet ($4 . 10^{-5} — 1 \cdot 5 . 10^{-6}$), das Gebiet der Röntgenstrahlen ($7 . 10^{-6} — 1 . 10^{-9}$), bis endlich zu den kürzesten γ-Strahlen des Radiums C von $7 . 10^{-10}$ *cm* Wellenlänge.

Als Indikator für die dem Auge noch nicht sichtbaren ultraroten Strahlen kommen Energiemessungen in Betracht, z. B. mit einem Radiomikrometer. Von 10^{-4} *cm* Wellenlänge ab kann die photographische Platte durch besondere Sensibilisierung verwendbar gemacht werden. Linsen und Prismen müssen für diesen Strahlenbereich z. B. aus Flußspat und Steinsalz hergestellt sein, um die nötige Durchlässigkeit zu gewährleisten. Die Spektrallinien dieses Gebietes haben ihre Quelle in den verschiedenen Schwingungszuständen der Moleküle und Radikale.

Das dem Auge sichtbare Gebiet, welches sich etwa von 800–400 $\mu\mu$ erstreckt, ist wegen seiner leichten Zugänglichkeit für die Beobachtung dem praktischen Analytiker besonders wichtig. Die Spektrallinien dieses Gebietes rühren von den Energieänderungen der Valenzelektronen der strahlenden Atome her; sie sind für dieselben charakteristisch und können infolgedessen zum Nachweis der betreffenden Atome dienen.

Zur bequemen Orientierung im sichtbaren Spektrum empfiehlt es sich, die wichtigsten Farbtöne durch ihre Spektralgebiete zu bezeichnen, wenn auch eine scharfe Abgrenzung wegen der kontinuierlichen Farbenübergänge natürlich nicht möglich ist. Vergleiche die folgende Tabelle:

Spektralgebiet in μμ	723—629	— 585	— 575	— 485	— 455	— 424	—397
Farbe des Spektrums	rot	orange	gelb	grün	blau	indigo	violett
Farbton einer Lösung, welche das obenverzeichnete Spektralgebiet absorbiert	grün	blau	violett	rot	gelb-rot	orange	gelb

Das ultraviolette Spektrum ist ebenso wie das ultrarote dem Auge unsichtbar. Als Indikator für diese Strahlung kommt vor allem die photographische Platte in Betracht, welche für dieses Gebiet noch besonders sensibilisiert werden kann durch eine Behandlung mit Öl. Da Crown- und Flintglas die Strahlung von 300 resp. 320 μμ an absorbieren, verwendet man im ultravioletten Teile des Spektrums eine Quarzoptik, welche noch bis 200 μμ gut durchlässig ist. Als Quelle dieser Strahlen kommen, wie im sichtbaren Teile, die Energieänderungen der Valenzelektronen in Betracht. Im ultravioletten Gebiet weisen die Serienspektren eine Häufung ihrer Linien auf. Dieses Gebiet ist infolgedessen viel linienreicher als der sichtbare Teil.

Emission und Absorption des Lichtes nach der Theorie von N. Bohr

Nach der Theorie von Bohr kann ein Atom oder Molekül über seinen normalen Zustand hinaus Energie aufnehmen, und zwar in spontanen Elementarprozessen von nicht näher bekannter Natur. Man hat sich vorzustellen, daß die Energie hierbei in diskreten Quanten von ganz bestimmter Größe aufgenommen wird. Für ein Molekül kann die Folge solcher Energieaufnahme z. B. eine sprungweise Änderung seines Rotationszustandes oder seiner Konfiguration sein, für ein Atom die Verlagerung eines Elektrons auf eine, um das aufgenommene Quantum energiereichere Bahn.

Bohr nimmt nun weiter an, daß die angeregten Atome, wiederum durch sprunghafte Änderungen, in ihren Normalzustand zurückkehren können. Dabei wird die freiwerdende Energie als monochromatisches Licht emittiert, dessen Frequenz dem Energiesprung proportional ist.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Bezeichnen wir den Energie-Inhalt eines Atoms im angeregten Zustand mit W_a und in seinem Normalzustand mit W_n, so gilt nach Bohr für die ausgesandte Strahlung die folgende Frequenzbedingung:

$$W_a - W_n = h.\nu; \quad \nu = \frac{W_a - W_n}{h} \quad \ldots\ldots\ 1)$$

Die Konstante $h = 6{\cdot}54.10^{-27}$ erg sec. ist das von M. Planck entdeckte elementare Wirkungsquantum, eine universelle Energiekonstante.

Unter einer Spektralserie eines Atoms versteht man die sämtlichen Spektrallinien, die beim direkten Übergang des Atoms aus seinen Anregungszuständen in einen bestimmten Endzustand ausgesandt werden. Man sieht aus Gl. 1, daß jede solche Serie im kurzwelligen Gebiet einer Grenze zustrebt. Die Grenzfrequenz wird nämlich emittiert von Elektronensprüngen, bei denen W_n neben W_a vernachlässigt werden kann. Für die Frequenz der Seriengrenze gilt daher die Beziehung

$$\nu = \frac{W_a}{h} \quad \ldots\ldots\ 2)$$

Dies entspricht dem Übergang eines Elektrons in seinen Normalzustand von Bahnen aus, wo es nicht mehr im Anziehungsbereich des Atomkerns war.

Intensität der Spektrallinien. Die Helligkeit einer Spektrallinie ist bestimmt durch die Häufigkeit, mit welcher die Emission der Linie in der Volumeneinheit des angeregten Gases zu stande kommt.

Wir wollen die Verhältnisse etwas genauer am Beispiel der Natriumflamme betrachten. Wird Natriumchlorid in der gewöhnlichen Bunsenflamme verdampft, so findet eine minimale Dissoziation in die Ionen statt nach der Gleichung

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$$

Wenn nun das Na-Ion, statt sich wieder mit Cl-Ion zu vereinigen, ein freies Elektron einfängt und in ein neutrales Natriumatom übergeht:

$$Na^{\cdot} + \odot \rightarrow Na,$$

so kann durch diesen Vorgang jede Linie des Natriumbogenspektrums angeregt werden.

Viel wahrscheinlicher ist es jedoch, daß die freien Natriumatome in der Flamme eine Anregung erfahren in dem Sinne, daß

ihr Valenzelektron auf die nächst höhere Quantenbahn gehoben wird. Dies kann in folgender Weise ausgedrückt werden:

$$Na + h.\nu \rightarrow Na^*$$

Bei der Rückkehr des angeregten Natriumatoms Na^* in seinen Normalzustand Na wird die freiwerdende Energie in der Form des Lichtquants $h.\nu$ von der Frequenz ν der gelben D-Linie emittiert.

Wenn Natriumchlorid in einer Bunsenflamme verdampft wird, so erreichen die freien Natriumatome, welche durch gewöhnliche thermische Dissoziation des dampfförmigen Kochsalzes gebildet werden, einen Druck von ca. 10^{-6} *mm* Hg. Bei der Temperatur der Bunsenflamme von ca. 1800° C ist, wie eine einfache Rechnung lehrt[1]), nur der äußerst kleine Bruchteil von 5.10^{-6} der freien Natriumatome im angeregten Zustand vorhanden. Nun hat Zahn[2]) festgestellt, daß in einer Bunsenflamme, die mit NaCl gespiesen wird, jedes vorhandene Natriumatom pro Sekunde etwa 2000 Quanten D-Strahlung aussendet. Jedes dieser Lichtquanten kann nach Foote und Mohler[3]) nun in der Flamme einen mittleren Weg von 300 *cm* zurücklegen, ehe es auf ein Natriumatom stößt, von dem es wieder absorbiert werden kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die ausgesandten Lichtquanten in der Flamme selbst wieder absorbiert werden, ist also wegen des äußerst kleinen Metalldampfdruckes in der Bunsenflamme außerordentlich klein, im Gegensatz zu den Verhältnissen im Lichtbogen. In konzentrierterem Natriumdampf wird die gelbe D-Linie, ebenso wie die übrigen Glieder dieser Spektralserie, sehr vollständig absorbiert.[4])

Erzeugt man daher das Spektrum von weißem Lichte, nachdem es einen Metalldampf passiert hat, so erhält man jetzt das Spektrum des Metalldampfes in Absorption: In dem kontinuierlichen Spektrum der Lichtquelle ist jetzt das Spektrum des Metalldampfes in dunkeln Linien zu sehen. Für den Analytiker sind die Absorptionsspektren gefärbter Lösungen von besonderer Wichtigkeit.

Allgemeine Charakteristik der Spektren.

Ein ausgesprochener Seriencharakter zeigt sich vor allem in den Spektren von den Elementen der ersten drei Vertikalreihen des periodischen Systems, während bei den Elementen der vierten bis sechsten Reihe nur einzelne Serienzusammenhänge nachweisbar sind. Die Linienzahl der Funkenspektren nimmt mit der Komplikation des Atombaues zu. Sehr groß ist sie bei den Triadenmetallen. Das äußerst

[1]) Vgl. Foote and Mohler, The Origin of Spectra, S. 164.
[2]) Verh. Physik. Ges. 15, 1203 (1913).
[3]) l. c.
[4]) Vgl. Foote and Mohler l. c., S. 80 A.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

linienreiche Spektrum des Eisens dient denn auch häufig als Vergleichsmaßstab bei spektrographischen Aufnahmen.

Der ähnliche Bau der Alkali- respektive Erdalkalispektren unter sich weist darauf hin, daß die erzeugenden Vorgänge an der Peripherie der Atome gelegen sein müssen. Es ist ja wohl auch kein Zufall, daß wir mit unserer Netzhaut insbesondere solche Lichtquanten wahrnehmen, die im Energiebereich der gewöhnlichen chemischen Reaktionen liegen.

Flammenspektren.

In der Bunsenflamme geben die Alkalisalze im wesentlichen Ein-Linienspektren. Wenn die zweite Linie der Serie sichtbar ist, so erscheint sie sehr viel schwächer als die erste.

Umgibt man einen Bunsenbrenner mit einem Wärmeschutz, nach dem Vorschlag von McLennan und Thomson,[1]) so wird die Temperatur hoch genug, um die Metalle der zweiten Gruppe langsam zu verdampfen und zur Lichtemission anzuregen. Dabei können die folgenden Linien photographiert werden: Mg 457·1; Ca 422·7; Zn 307·6; Sr 460·7; Ba 553·5; Cd 326·1; Hg 253·7. Diese Linien[2]) entsprechen dem Hub von einem Valenzelektron des Metallatoms auf die nächst höhere Quantenbahn. (Es sind also die Linien, die den Resonanzpotentialen dieser Metalle entsprechen.) In der Bunsenflamme geben die Erdalkalisalze neben 1—2 Metallinien, eine Anzahl von anfänglich veränderlichen Banden, welche von dem ursprünglichen Salzmolekül oder dem in der Flamme gebildeten Oxyd herrühren. Ein Erdalkalihalogenid zeigt infolgedessen im Spektrum verschiedene Banden je nach der Wahl des Halogenids. Für den Nachweis sind daher die unveränderlichen Metallinien besonders wichtig.

Funkenspektren.

Die viel höhere Temperatur, welche wir im Vergleich zur Gasflamme im Funken erreichen können, ermöglicht es, eine große Zahl von Emissionsspektren zu erzeugen, die mit der Flamme nicht mehr erhalten werden.

Für die Spektralanalyse ist es nun von größter Bedeutung, daß die anregende Kraft des Funkens in weiten Grenzen variiert werden kann durch Einschalten von Kapazität und Selbstinduktion in den Stromkreis der Funkenstrecke. Es lassen sich drei Stadien des Funkens unterscheiden: 1. Die diskontinuierlichen Entladungen, welche nur das Luftspektrum hervorbringen; 2. die Entladungen, welche die heißesten Metallinien in der Elektrodennähe hervorbringen; 3. die Aureole, in welcher die relativ kalten Metallinien erzeugt werden.

---

[1]) Proc. Roy Soc. 92, 584 (1916).

[2]) In $\mu\mu = 10^{-6}$ *mm* angegeben.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Geht man von der typischen diskontinuierlichen Funkenentladung aus und vermehrt allmählich die Selbstinduktion des Kreises, so vermindert sich zunächst das Luftspektrum, dann dasjenige der metalloidischen Verunreinigungen der Elektroden. Schließlich verschwinden auch die heißen oder kurzdauernden Metallinien, bis das Spektrum schließlich ganz dem Bogenspektrum gleicht und vorwiegend die kalten Metallinien zeigt, das sind die „persistant lines" von Lockyer der die „raies ultimes" von de Gramont. In neuerer Zeit hat de Gramont die Spektren zahlreicher Elemente bei systematischer Variation der Funkenwirkung untersucht. Auf diese Weise wird es möglich, aus der Intensität und Ausdauer der Linien von solchen Elementen, die als kleine Verunreinigungen in den Elektroden enthalten sind, zu quantitativen Schätzungen zu gelangen, sofern man Vergleiche anstellen kann mit Elektroden von bekannter Zusammensetzung. Von W. F. Meggers, C. C. Kiess und F. I. Stimson sind in neuester Zeit sehr interessante Bestimmungsmethoden der Verunreinigungen von Zinn, Gold und Platin auf dieser Grundlage ausgearbeitet worden.[1]) Die erforderliche Apparatur bleibt freilich noch so kostspielig, daß sie bei uns nur von großen Laboratorien wird angeschafft werden können. Für die Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Praxis der einfachsten spektroanalytischen Prüfungen.

Der praktische Analytiker hat häufig einfache spektralanalytische Prüfungen auszuführen; in erster Linie die Beobachtung der Flammen-

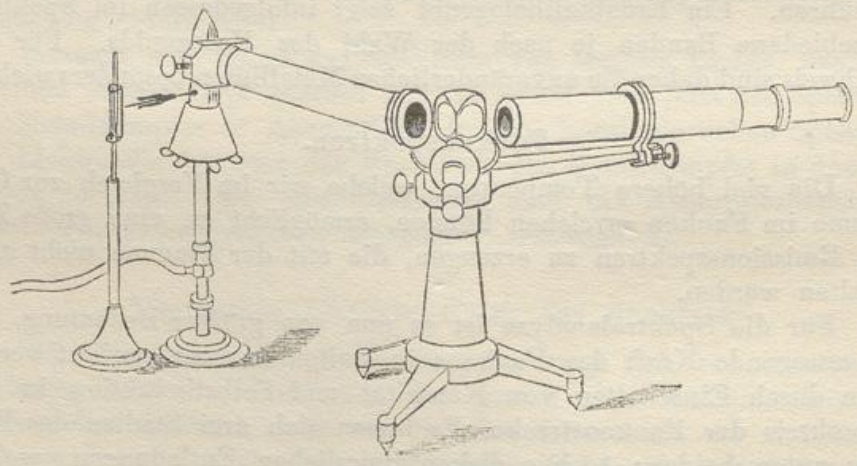


Fig. 6.

[1]) Scient. Paper, No. 444, U. S. A. Bureau of Standards (1922). Für weitere Information siehe die wertvollen Angaben in H. Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente (1929).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

spektren im sichtbaren Gebiet. Dazu eignet sich das von Bunsen und Kirchhoff (1865) angegebene Spektroskop. In Fig. 6 ist dasselbe in der Ansicht, in Fig. 7 im Durchschnitt dargestellt.

Der zu prüfende Körper wird bei *A* in Form einer an einem Platindraht befindlichen Perle in der nicht leuchtenden Gasflamme

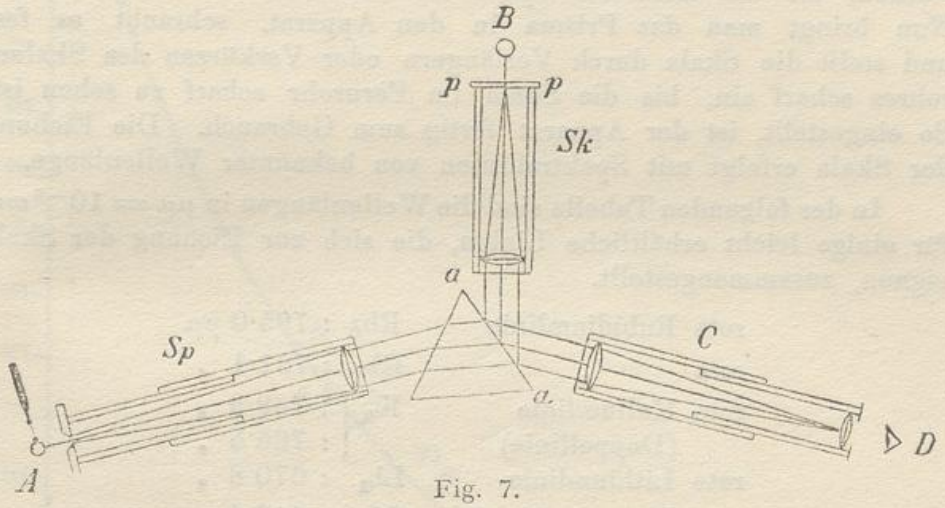


Fig. 7.

verflüchtigt.[1]) Das ausgestrahlte Licht gelangt durch die Spalte des Spaltrohres (Colimator) *Sp* auf das Prisma, wird dort gebrochen und gelangt durch das Fernrohr *C* in das Auge des Beobachters bei *D*. Auf der Glasplatte *pp* des Skalenrohres *Sk* ist eine Skala angebracht, welche durch eine kleine Flamme bei *B* beleuchtet wird. Das Skalenrohr ist so gegen die Fläche *aa* des Prismas geneigt, daß die von der Skala kommenden Strahlen an der Prismenfläche total reflektiert und mit den zu untersuchenden Strahlen in das Auge des Beobachters gelangen, so daß dieser die einzelnen Linien an bestimmter Stelle der Skala sieht.

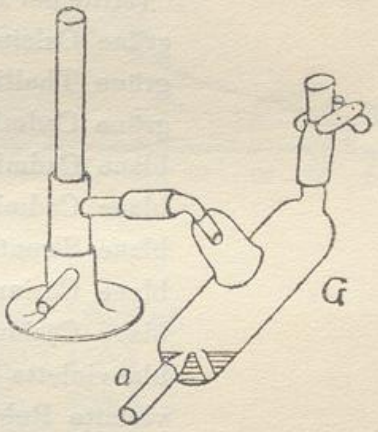


Fig. 8.

Um scharf beobachten zu können, müssen die Strahlen parallel aus dem

[1]) Die so erhaltenen Spektra sind wegen der Flüchtigkeit der kleinen Proben meist von sehr kurzer Dauer. Lang andauernde Spektra kann man z. B. mit Hilfe des Beckmannschen Brenners (Z. f. phys. Ch. 40, 472 [1902]) (Fig. 8) erhalten. Man beschickt den Zerstäuber *G* mit 0·5—1 *ccm* der zu untersuchenden Salzlösung, zündet das Gas an und bläst mittels eines guten Wasserstrahlgebläses Luft bei *a* ein. Durch den Luftstrom wird die Flüssigkeit zerstäubt, der feine Regen gelangt in die nicht leuchtende Flamme

Spaltrohr aus- und in das Fernrohr eintreten. Zu diesem Zwecke wird das Fernrohr abgeschraubt und auf einen fernen Gegenstand scharf eingestellt. Hierauf entfernt man das Prisma, bringt das Spaltrohr genau dem Fernrohr gegenüber und beobachtet durch letzteres die Spalte. Das Spaltrohr muß verlängert oder verkürzt werden, bis das Bild der Spalte im Fernrohr scharf zu sehen ist. Nun bringt man das Prisma in den Apparat, schraubt es fest und stellt die Skala durch Verlängern oder Verkürzen des Skalenrohres scharf ein, bis die Skala im Fernrohr scharf zu sehen ist. So eingestellt, ist der Apparat fertig zum Gebrauch. Die Eichung der Skala erfolgt mit Spektrallinien von bekannter Wellenlänge.

In der folgenden Tabelle sind die Wellenlängen in $\mu\mu = 10^{-6} mm$ für einige leicht erhältliche Linien, die sich zur Eichung der Skala eignen, zusammengestellt.

rote Rubidiumlinie	Rb_δ	: 795·0 μμ
rote „	Rb_γ	: 781·1 „
rote Kaliumlinie	K_α	: 769·9 „
(Doppellinie)		: 766·5 „
rote Lithiumlinie	Li_α	: 670·8 „
rote Cadmiumlinie[1])	Cd_γ	: 643·9 „
orangegelbe Lithiumlinie	Li_β	: 610·3 „
gelbe Natriumlinie (Mitte der Doppellinie)	Na	: 589·3 „
grüne Calciumlinie	Ca_β	: 551·3 „
grüne Thalliumlinie	Tl	: 535·0 „
grüne Cadmiumlinie[1])	Cd_α	: 508·6 „
blaue Cadmiumlinie[1])	Cd_β	: 480·0 „
blaue Cadmiumlinie[1])	Cd_γ	: 467·8 „
blaue Strontiumlinie	Sr_δ	: 460·7 „
blaue Cäsiumlinie	Cs	: 459·3 „
blaue Cäsiumlinie	Cs_α	: 455·3 „
blauviolette Inidiumlinie	In_α	: 451·1 „
violette Rubidiumlinie	Rb_β	: 421·5 „

und erteilt dieser eine lang andauernde Färbung, auch bei Anwendung von nur wenigen Milligramm Substanz. Man kann so in aller Muße die Messung der einzelnen Linien vornehmen, ohne die Probe erneuern zu müssen. Sehr gute Dienste leistet auch der Spektralbrenner von der Firma Bender und Hobein, in welchem die Lösung mit Zink und Säure oder elektrolytisch zerstäubt werden kann. Weitere Methoden zur dauernden Färbung einer Flamme siehe bei G. Urbain, Einführung in die Spektrochemie.

[1]) Die Cadmiumlinien sind nur deutlich im Funkenspektrum sichtbar.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

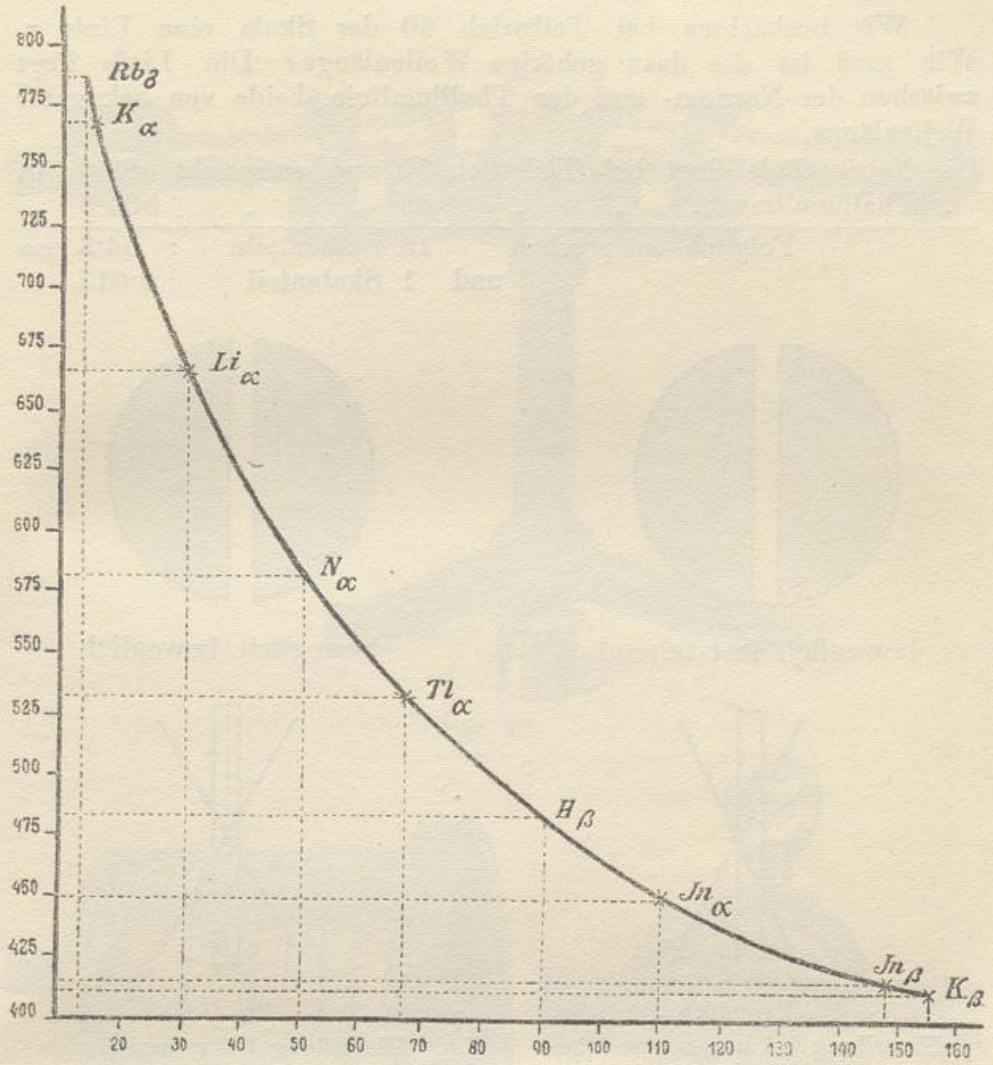


Fig. 9.

violette Rubidiumlinie	Rb_α	: 420·2 μμ
violette Indiumlinie	In_β	: 410·1 „
violette Kaliumlinie	K_β	: 404·4 „
H (Fraunhofersche Linie C)		: 397·0 „

Angenommen wir hätten obige Linien an folgenden Stellen der Skala beobachtet: K_α bei Teilstrich 17; K_β bei 154; Li_α bei 32; Na bei 50; Tl bei 68; Sr_δ bei 106; In_α bei 111 und In_β bei 149.

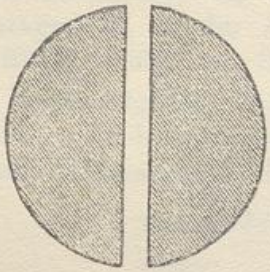
Wir tragen nun die Wellenlängen (Ordinaten) als Funktion der Skalenteile (Abszissen) in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein. So erhalten wir Fig. 9.

Die Benützung dieser Kurve sei an einem Beispiel erläutert:

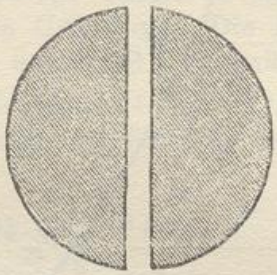
UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Die Natriumlinie liegt bei Teilstrich	50	und entspricht	589·3	μμ
„ Thalliumlinie „ „ „	68	„ „	535·0	„
Folglich entsprechen	18	Skalenteile	: 54·3	μμ
und	1	Skalenteil	· 3·017	„



beweglich feststehend



beweglich beweglich



Fig. 10.
Einstellung bei unsymmetrischer Spalte.

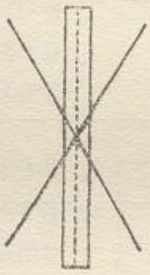


Fig. 11.
Einstellung bei symmetrischer Spalte.

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

Teilstrich	50 :	589·3	μμ
10 Teilstriche	: —	30·2	„
Teilstrich	60 :	559·1	μμ

Mit zunehmenden Skalenteilen nimmt die Wellenlänge ab, daher mußten wir 30·2 von 589·3 abziehen. Die gesuchte Wellenlänge, 559·1 μμ, läßt sich wenigstens angenähert direkt aus der Fig. 9 ablesen.

Um genau messen zu können, ist bei allen feineren Apparaten im Okular ein Fadenkreuz angebracht, das allemal mit einer bestimmten Stelle der zu messenden Linie zur Deckung gebracht werden muß

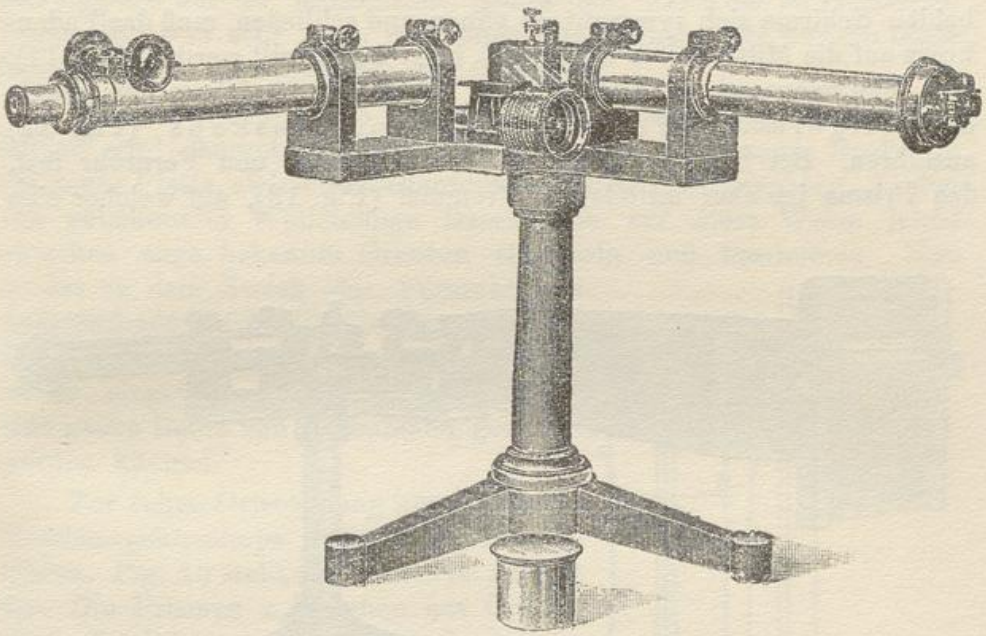


Fig. 12.

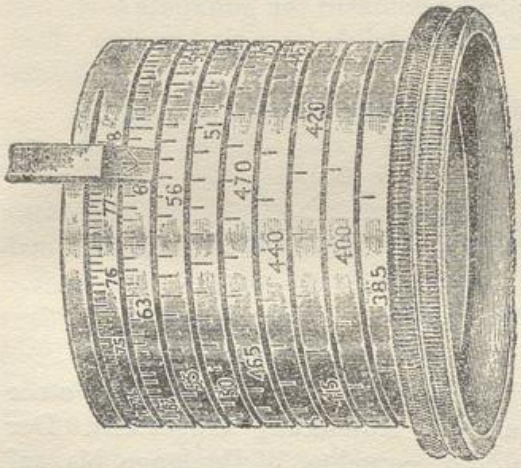


Fig. 13.
Trommel in vergrößertem Maßstabe.

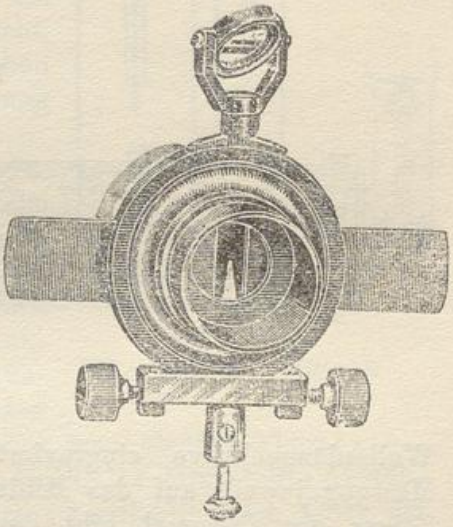


Fig. 14.
Okular mit Stahlspitze und Spiegel.

Welche Stelle der Spektrallinie hiezu gewählt werden muß, hängt von der Konstruktion der Spalte ab. Ist der Apparat mit einer unsymmetrischen Spalte versehen, d. h. einer solchen, bei welcher der eine Schirm, z. B. der rechte, fest steht, während der andere beweglich ist, so erfolgt die Ablesung, indem man den Durchschnittspunkt des Fadenkreuzes mit der feststehenden Kante des Spaltbildes zur Deckung bringt (vgl. Fig. 10).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Bei symmetrischer Spalte, d. h. bei einer solchen, bei der die beiden Schirme sich symmetrisch öffnen und schließen, muß das Fadenkreuz auf die Mitte der zu messenden Linie eingestellt werden (Fig. 11).

Viel bequemer und auch genauer lassen sich die Messungen mittels des Hilgerschen Wellenlängen-Spektroskops (Fig. 12) ausführen. Bei diesem Apparat stehen Kolimator und Fernrohr fest, das Prisma ist aber mittels der Trommel (Fig. 13), auf welcher eine

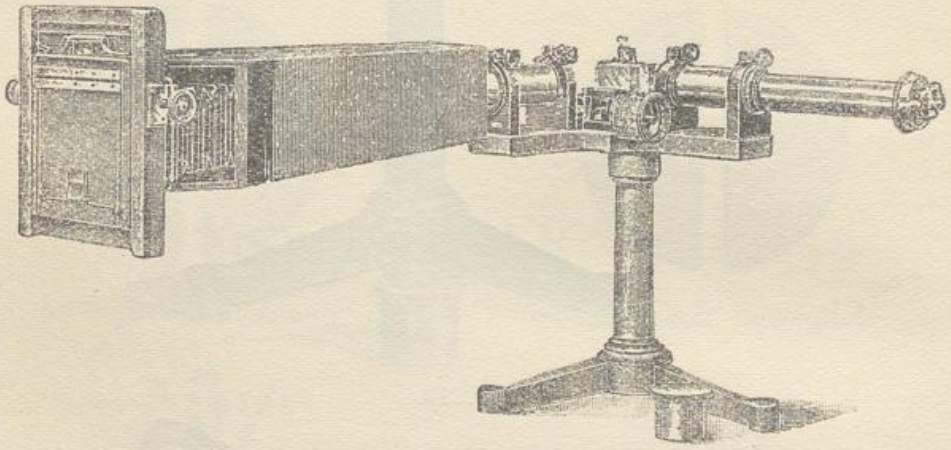


Fig. 15.

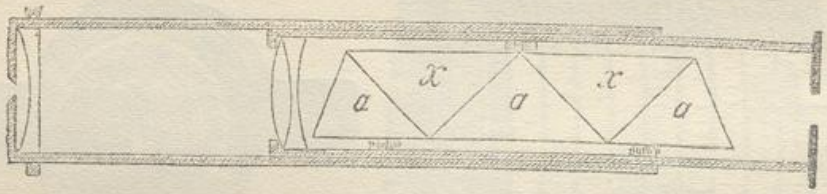


Fig. 16.

Wellenlängenkurve eingraviert ist, drehbar und wird bei einer Messung jeweils auf das Minimum der Ablenkung eingestellt. Der Zeiger der Trommel gibt dann die gesuchte Wellenlänge bis auf $\pm$ 0·2 μμ an. Man soll die Linien von der langwelligen Seite her einstellen, um den kleinen Fehler durch den toten Gang der Trommel zu vermeiden.[1])

Zur raschen Einstellung eignet sich das in Figur 14 abgebildete Okular.[2]) In diesem befindet sich unterhalb des Fadenkreuzes eine feine polierte Stahlspitze, die mittels eines kleinen Spiegels von außen

[1]) Vgl. Findlay, Practical Physical Chemistry, S. 111 (1923).

[2]) Dieses Okular kann, wie in der Figur ersichtlich, mit verschiebbaren Blenden versehen werden, um störende seitliche Beleuchtung fernzuhalten.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

belichtet wird, so daß sie sehr deutlich zu sehen ist. Man stellt diese Spitze auf die feststehende Kante bzw. Mitte der zu messenden Linie ein, was sehr rasch geschehen kann, und macht nur die letzte feine Einstellung mittels des Fadenkreuzes.

Eine sehr zuverlässige und auch genaue Bestimmung der Wellenlängen wird dadurch erreicht, daß man das unbekannte Spektrum auf einer Platte zwischen bekannten Spektren photographiert. Linien von unbekannter Wellenlänge lassen sich auf diese Weise leicht zwischen enge bekannte Grenzen eingabeln und bestimmen Man ersetzt zu dem Zweck das Fernrohr des Spektroskops durch eine Kamera, wie aus Fig. 15 ersichtlich ist. Der Plattenhalter ist so eingerichtet, daß auf eine Platte eine ganze Reihe von Aufnahmen gemacht werden können.

Zur rohen Orientierung können kleine Taschenspektroskope recht gute Dienste leisten. Fig. 16 stellt ein solches im Schnitt dar. Die Prismen *a* bestehen aus Crownglas, die Prismen *x* aus dem doppelt so stark zerstreuenden Flintglas. Durch die Wahl der Winkelverhältnisse wird erreicht, daß die Ablenkung der Strahlen aufgehoben wird, während eine erhebliche Zerstreuung derselben übrig bleibt.

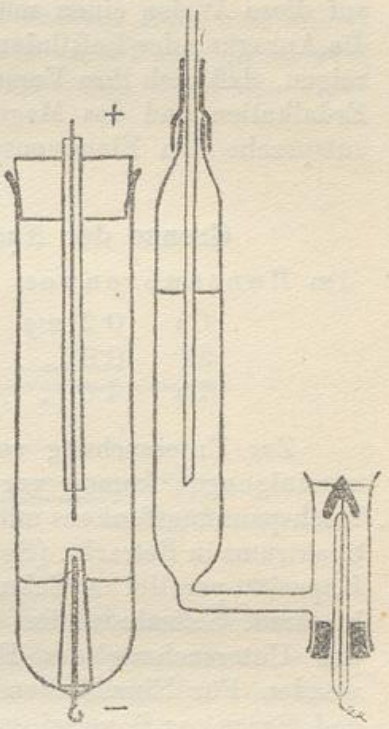


Fig. 17.

Fig. 18.

Funken- und Bogenspektren. Um das Funken- oder Bogenspektrum eines Salzes zu erhalten, muß dasselbe durch die elektrische Entladung zur Verdampfung gebracht werden. Zu dem Zweck ordnet man die beiden Elektroden senkrecht übereinander an und tränkt die untere Elektrode mit der zu untersuchenden Lösung. Eine derartige Einrichtung nennt man einen Fulgurator. Delachanal und Mermet haben die in Fig. 17 dargestellte Ausführung vorgeschlagen, welche ohne weiteres verständlich ist. Über die untere Elektrode (Kathode) ist ein enges Glasröhrchen gestülpt, welches die Befeuchtung der Kathode begünstigt. Fig. 18 stellt den Fulgurator von H. Dennis dar. Der in einem Glasrohr eingeschmolzene Platindraht *x* trägt ein Hütchen aus Ceylongraphit, welches eben noch aus dem Rohr *e* herausragt. Die über dem Hütchen befindliche Anode ist in der Zeichnung nicht angegeben. Die zu untersuchende Lösung wird in das Rohr *m* eingefüllt, hierauf wird das Lüftungsröhrchen *s* dichtschließend eingesetzt. Nun stellt

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

man dessen Mündung auf den oberen Rand von *e* ein, wodurch die Salzlösung dauernd auf diesem Niveau gehalten wird. Wesentlich ist vor allem eine feine Regulierbarkeit der Funkenstrecke, wie sie z. B. an dem Fulgurator von E. H. Riesenfeld und G. Pfützner[1]) vorgesehen ist. Als Kathode dient bei diesem Typ ein dünner Iridiumdraht, von dem aus ein kleiner Lichtbogen in die darunter befindliche Lösung erzeugt wird. Zur Speisung des Bogens verwenden die Autoren die Lichtleitung mit so viel vorgelegtem Widerstand, daß die Stromstärke im Maximum auf 1 Ampere steigt. Da man auf diese Weise einen mäßig heißen Flammbogen erhält, unterbleibt die Anregung der Luftlinien fast ganz. Riesenfeld und Pfützner zeigen, daß sich ihre Versuchsanordnung speziell zum Nachweis der Erdalkalien und des Magnesiums eignet. Beim Vergleich mit den entsprechenden Flammenspektren finden sie folgende Resultate.

Grenze der Nachweisbarkeit der Erdalkalien

im Bunsenbrenner		im Fulgurator	
Ca	0·2 *mg*	0·002 *mg*	gelöst in 1 *ccm* Wasser
Sr	0·6 „	0·03 „	
Ba	14·0 „	0·006 „	

Zur Untersuchung von Reinmetallen auf ihre spurenweisen Verunreinigungen kommt vor allem die Verwendung des kondensierten Hochspannungsfunkens mit variabler Selbstinduktion zur Anregung des Spektrums in Betracht. (Spannung des Sekundärkreises ca. 10.000 Volt, Kapazität parallel zur Sekundärspannung im Betrag von etwa 0·005 Mikrofarad. Selbstinduktion im Bereich von 0·00007—0·005 Henry.) Zur Untersuchung des Funkens wird der Quarzspektrograph verwendet. Für Einzelheiten sei auf die Arbeit von Meggers, Kiess und Stimson[2]) verwiesen.

Um ein Gas zu untersuchen, bringt man dasselbe bei 2—3 *mm* Hg in eine Plückerröhre und regt es durch Funkenentladung zwischen Platin- oder Aluminiumelektroden zum Leuchten an.[3])

Um die Lichtabsorption von Lösungen zu untersuchen, schickt man weißes Licht (Tageslicht, Auerstrumpf, Nernstlampe) durch die zu untersuchende Lösung und bestimmt im Spektroskop die Lage und Intensität der auftretenden Absorptionsstreifen. Gewöhnlich trägt man die Beobachtungen als Funktion der Schichtdicken der absorbierenden Lösung auf und verwendet dabei zweckmäßig den Logarithmus der Schichtdicke als unabhängige Variable. Es handelt sich

[1]) B. B. 46, 3140 (1913).
[2]) Scient. Papers U. S. A., Bureau of Standards, No. 444.
[3]) Siehe z. B. M. W. Travers, Experimentaluntersuchung von Gasen; E. C. C. Baly, Spektroskopie; G. Urbain, Einführung in die Spektrochemie.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

also darum, die Lichtabsorption der Lösung bei verschiedenen Schichtdicken, resp. Konzentrationen zu untersuchen. Dabei leistet der kleine Apparat von Baly (Fig. 18 *a*) ausgezeichnete Dienste. Dieser besteht aus zwei ineinandergesteckten Röhren, von denen die innere mit einer Gummidichtung, leicht verschiebbar, in das äußere Rohr eingesetzt ist. Zweckmäßig versieht man nach Desch das Rohr noch mit einem Ablaufhahn unterhalb der Kugel.[1]) Durch Verschieben der inneren Röhre kann eine Flüssigkeitssäule von gewünschter Länge zwischen den planparallelen Fenstern abgegrenzt werden. Um die Schichtdicke ablesen zu können, ist auf dem äußeren Rohr eine Millimeterskala eingeätzt, womit die Messung auf ca. 0·2 *mm* genau erfolgen kann. Wesentlich genauer wird die Messung, wenn die Ver-

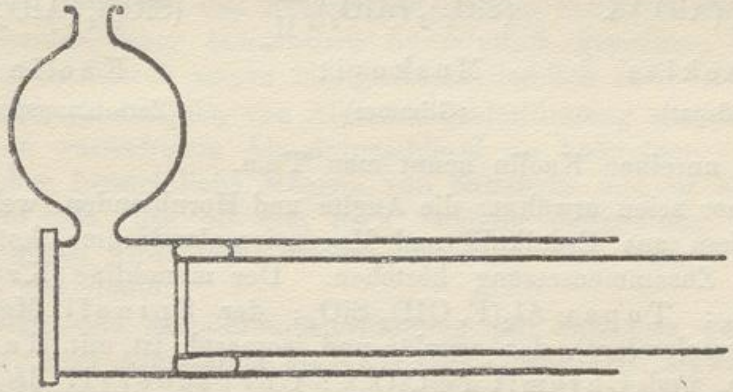


Fig. 18 *a*.

schiebung des inneren Rohres durch eine mikrometrische Schraubenvorrichtung erfolgt. Als Kitt für die Fenster der Röhren für wässrige Lösungen verwendet man Kanadabalsam, für alkoholische Lösungen Picein. Weitaus am besten aber werden die Stirnflächen der Röhren angeschmolzen.

Wichtig ist die Fixierung des Rohres genau in der Richtung des einfallenden Lichtes. Zur Vermeidung von Lichtreflexen wird in das innere Rohr eine schwarze Papierhülse geschoben.

III. Gruppe oder Schwefelammoniumgruppe.

Aluminium, Titan, Chrom, Eisen, Uran, Zink, Mangan, Nickel, Kobalt. (Beryllium, Zirkonium, Thorium,

[1]) Vgl. J. Formánek u. J. Knop, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Zweiter Teil, 3. Lieferung (1926), S. 401. Über Lichtabsorption und chemische Konstitution siehe auch I. Lifschitz, Spektroskopie und Kolorimetrie, 2. Aufl., Bd. V d. Handb. d. angew. physik. Chem. von G. Bredig (1927).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Yttrium, Erbium, Cerium, Neodym, Praseodym, Niob und Tantal.)

Aluminium Al. At.-Gew. = 26·97.

Ordnungszahl 13; Dichte 2·70; Atomvolumen 10;
Schmelzpunkt 658·7°; Normalpotential 1·76; Wertigkeit 3.

Vorkommen. Das Aluminium ist eines der verbreitetsten Metalle. Es tritt gesteinsbildend auf, besonders in Form von zahlreichen Silikaten, von welchen die Feldspate und Glimmer und ihre Zersetzungsprodukte in erster Linie zu nennen sind.

$(SiO_2)_3\,(AlO_2)K$	$(SiO_2)_2\,(AlO_2)_3\begin{matrix}K\\H_2\end{matrix}$	$(SiO_2)_2\,(AlO_2)_2H_2$
Orthoklas	Muskovit	Kaolin
(Feldspat)	(Glimmer)	(Zersetzungsprodukt)

Den unreinen Kaolin nennt man Ton.

Ferner seien erwähnt: die Augite und Hornblenden, welche im wesentlichen aus Erdalkali- und Magnesiumaluminiumsilikaten von variabler Zusammensetzung bestehen. Der monokline Kryolith $(AlF_6)Na_3$; Topas $Al_2(F, OH)_2\,SiO_4$; der Spinell $Mg(AlO_2)_2$ (Magnesiumaluminat), der regulär und isomorph ist mit Magnetit $Fe(FeO_2)_2$ und Chromit $Fe(CrO_2)_2$; Chrysoberyll $Be(AlO_2)_2$; der leicht lösliche Alunit $Al_3(OH)_6\,(SO_4)_2K$; ferner die Hydroxyde des Aluminiums: Hydrargillit $Al(OH)_3$ monoklin,

$$\text{Bauxit } \begin{matrix}\diagup\,OH\\Al-OH\\>O\\Al-OH\\\diagdown\,OH\end{matrix} \quad \text{und Diaspor } Al\begin{matrix}O\\\diagup\!\diagup\\-OH\end{matrix}, \text{ rhombisch;}$$

Korund Al_2O_3, hexagonal rhomboedrisch, isomorph dem Fe_2O_3 und Cr_2O_3, steht mit seiner Härte 9 nur wenig hinter dem Diamanten zurück. Mit kleinen Mengen von Metalloxyden gefärbt bildet das Aluminiumoxyd geschätzte Edelsteine, so z. B. mit Chromoxyd den roten Rubin, mit Titan und Eisenoxyd gefärbt den blauen Saphir. Als Schmirgel bezeichnet man die mikrokristalline Form des Aluminiumoxyds.

Das Metall [1]) ist silberweiß und bildet farblose dreiwertige Ionen. An feuchter Luft überzieht es sich sofort mit einer dünnen zusammenhängenden Oxydschicht, wodurch das Metall vor weiterem Angriff

[1]) Über die Eigenschaften dieses technisch immer wichtiger werdenden Metalls vgl. P. Melchior, Aluminium, 1929.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

geschützt wird. Durch Quecksilber oder Salze desselben wird jedoch das Aluminium als Folge der Amalgambildung derart aktiviert, daß es nun von der Feuchtigkeit der Luft rasch angegriffen wird unter Bildung von Hydroxyd. In Salzsäure löst sich das Aluminium leicht, weit schwerer in Schwefelsäure. In konzentrierter Salpetersäure wird das Aluminium durch die Bildung einer Oxydschicht passiv, dagegen wird es von starken Laugen leicht unter Bildung von Aluminat und Entwicklung von Wasserstoff gelöst:

$$Al + 3\,HOH \rightarrow Al(OH)_3 + {}^3/_2\,H_2$$
$$Al(OH)_3 + OH' \rightleftarrows AlO_2' + 2\,H_2O$$

Das Hydroxyd des Aluminiums ist eine schwache Base. Seine Salze werden daher beträchtlich hydrolytisch gespalten, diejenigen mit starken Säuren zeigen infolgedessen deutlich saure Reaktion.

Beim Eindampfen von Aluminiumchloridlösung sind keine Verluste von wasserfreiem Aluminiumchlorid zu befürchten, wohl aber entweichen beträchtliche Mengen von Salzsäure und es hinterbleibt basisches Salz, das oft erst nach längerer Behandlung mit Säure wieder gelöst wird. Ganz ähnlich verhalten sich auch Aluminiumbromid und -jodid.

Wird eine Aluminiumchloridlösung mit Salzsäure gesättigt, so fällt fast alles Aluminium als $Al(H_2O)_6Cl_3$ aus. Das wasserfreie Aluminiumchlorid $AlCl_3$ verdampft leicht beim Erhitzen, leitet in geschmolzenem Zustand den Strom nicht und löst sich in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, so z. B. in Äther. Durch die geringsten Spuren von Feuchtigkeit entsteht sofort eine Trübung von $Al(H_2O)_6Cl_3$. Ganz analog verhält sich auch das Bromid. In der wässerigen Lösung sind diese Salze in ihre Ionen gespalten und leiten infolgedessen den Strom. Es ist wahrscheinlich, daß auch das freie Aluminiumion in wässeriger Lösung eine Anzahl von festhaftenden Wassermolekülen mit sich führt. Ihre Abtrennung beansprucht nahezu $^2/_3$ von derjenigen Energie, welche dann noch zur Reduktion des nackten Ions zum Metall erforderlich ist.

Mit den Sulfaten von Kalium, Ammonium, Rubidium, Cäsium und Thallium bildet das Aluminiumsulfat die charakteristisch kristallisierenden Alaune. Das sind Doppelsalze von der Formel:

$$\begin{matrix} Al = SO_4 \\ R > SO_4 \end{matrix} \cdot 12\,H_2O$$

Die Alaune kristallisieren regulär, meist (111) kombiniert mit (100) und (110). Bemerkenswert ist bei diesen Salzen die auffallend große Zunahme ihrer Löslichkeit mit steigender Temperatur, wie die folgende Tabelle erkennen läßt:

Löslichkeit der Alaune.[1])

100 *ccm* Wasser lösen

		Thallium-alaun	Kalium-alaun	Ammonium-alaun	Rubidium-alaun	Cäsium-alaun
bei	0°	3·15 *g*	2·96 *g*	2·6 *g*	0·72 *g*	0·21 *g*
„	15°	5·38 *g*	5·04 *g*	5·5 *g*	1·27 *g*	0·35 *g*
„	100°	—	154·0 *g*	ca. 110·0 *g*	140·8 *g*	22·8 *g*

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak erzeugt eine gallertartige Fällung von Aluminiumhydroxyd:

$$Al''' + 3\ NH_3 + 3\ H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3\ NH_4^{\cdot}$$

In starkem Ammoniak ist Aluminiumhydroxyd infolge von Aluminatbildung merklich löslich:

$$Al(OH)_3 + NH_3 \rightleftarrows AlO_2' + H_2O + NH_4^{\cdot}$$

Je nach der Darstellungsmethode zeigt das gefällte Aluminiumhydroxyd sehr verschiedene Löslichkeit, die erheblich abnimmt beim längeren Stehenlassen oder Erwärmen des feuchten Niederschlages. Man bezeichnet diese Abnahme der Löslichkeit als das Altern des Niederschlages. Mit der Alterung vermindert sich auch die Fähigkeit des Niederschlages, Fremdstoffe zu adsorbieren. Die folgenden Versuche von Willstätter und Kraut[2]) zeigen die stark differierende Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds bei verschiedener Darstellungsweise.

	1% NaOH	1% HCl	15% HCl
Tonerde A	unlöslich	spurenweise löslich	beim Erwärmen nur teilweise löslich
Tonerde B	leicht löslich	kolloid löslich	beim Erwärmen löslich
Tonerde C	unlöslich	spurenweise löslich	beim Erwärmen löslich

Tonerde A: Mit überschüssigem konz. Ammoniak gefällt und lange erhitzt, Beschaffenheit: plastisch;

Tonerde B: Gefällt wie A, nicht weiter erhitzt. Beschaffenheit: plastisch;

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen.

[2]) B. 55, 3618 (1922).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Tonerde C: In großer Verdünnung mit Ammoniak gefällt. Beschaffenheit: feinkörnig, pulverig.

Außer der molekularen Auflösung kann auch eine mehr oder minder haltbare kolloidale Auflösung des Aluminiumhydroxyds erreicht werden, wenn durch chemische Vorgänge dem an sich unlöslichen Aluminiumhydroxyd-Teilchen eine elektrische Ladung übermittelt wird.

Durch Behandeln mit starker Salzsäure möge ein Teilchen, welches aus vielen einfachen Aluminiumhydroxyd-Molekeln besteht, teilweise in Chlorid umgewandelt werden. Beim Übergießen des angeätzten Niederschlages mit Wasser werden Chlorionen gebildet, während Aluminiumatome die äquivalente positive Ladung tragen. Sofern das oder die geladenen Aluminiumatome im Verband des ursprünglichen Teilchens bleiben, werden sie schließlich durch ihre elektrostatische Wirkung auf die Wassermoleküle des Lösungsmittels die kolloidale Auflösung des Niederschlages vermitteln. Es werden sich auf diese Weise positiv geladene Teilchen von Aluminiumhydroxyd bilden.

In ganz analoger Weise kann durch Ätzung eines Aluminiumhydroxyd-Niederschlages mit starken Basen und nachheriger Suspension in Wasser ein durch Alumination negativ geladenes Hydrosol gebildet werden.

Um eine möglichst vollständige Fällung des Aluminiums als Hydroxyd zu erreichen, muß die Lösung möglichst genau neutralisiert werden. Durch Erhitzen bis an die Siedetemperatur und den Zusatz von neutralen Ammonsalzen begünstigt man die Ausflockung kolloider Teilchen und die Bildung eines sandigen, gut filtrierbaren Niederschlages. Allgemein begünstigen große Kationen die Ausflockung kolloidaler Hydroxyde, da sie bei der Adsorption offenbar eine teilweise Entwässerung der Hydroxyde herbeiführen.

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

$$Al''' + 3\ OH' \rightarrow Al(OH)_3 \text{ und}$$
$$Al(OH)_3 + OH' \rightarrow AlO_2' + 2\ H_2O\ ^1)$$

Das Aluminiumhydroxyd verhält sich also hier wie eine Säure.

Versetzt man die Lösung eines Aluminats mit verdünnter Säure, so entsteht zuerst eine Fällung von Aluminiumhydroxyd, die sich bei weiterem Zusatz löst:

---

[1]) Vgl. Allen und Rogers, Journ. Amer. Ch. Soc. 24, 304 (1900); ferner W. Blum, ibid. 25, 1499 (1913).

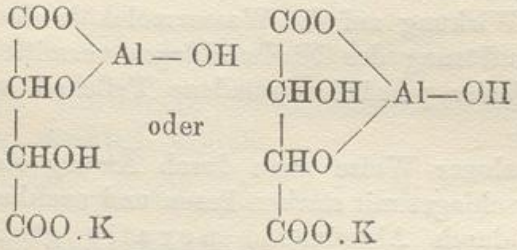
UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$AlO_2' + H_2O + H^{\cdot} \rightarrow Al(OH)_3$$
$$Al(OH)_3 + 3\,H^{\cdot} \rightarrow Al''' + 3\,H_2O$$

Durch Kochen mit NH_4-Ion werden die Aluminate vollständig zersetzt:

$$AlO_2' + NH_4^{\cdot} + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NH_3$$

Das Aluminiumhydroxyd löst sich in neutralen weinsauren Alkalien auf, so daß obige Reagentien bei Anwesenheit von Weinsäure keine Fällung erzeugen. Das Aluminium ist alsdann nicht als Aluminiumion in der Lösung zugegen, sondern als ein komplexes negatives Ion, vielleicht von der Zusammensetzung:[1])



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

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

4. **Alkalikarbonate** fällen ebenfalls Aluminiumhydroxyd infolge der Hydrolyse:

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

5. **Bariumkarbonat.** In Wasser suspendiertes Bariumkarbonat fällt schon in der Kälte Aluminiumion quantitativ als Hydroxyd.

6. **Alkaliacetate** erzeugen in neutraler Lösung keine Fällung. Beim Kochen der Lösung fällt ein sehr voluminöser Niederschlag von basischem Aluminiumacetat aus. Die Fällung ist jedoch nicht quantitativ.

Läßt man die Lösung erkalten, so löst sich das basische Acetat wieder auf. Die Reaktion ist reversibel und wird durch

[1]) Vgl. Jos. Hanus u. O. Quadrat, Zeitschr. f. anorg. Ch. 63, 314 (1909).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Verdünnen der Lösung und Anwendung höherer Temperatur im Sinne der Fällung begünstigt.

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

$$HPO_4'' + Al''' \rightleftarrows AlPO_4 + H^+$$

und wenn man bei der Fällung mit Ammoniak neutralisiert:

$$HPO_4'' + Al''' + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + AlPO_4$$

Das Aluminiumphosphat ist löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure (Unterschied von Ca, Sr, Ba, Mg), aber leicht löslich in Laugen unter Bildung von Alumination:

$$AlPO_4 + 3\,OH' \rightarrow AlO_2' + HPO_4'' + H_2O$$

Aus der Lösung kann das Phosphation z. B. mit Bariumion gefällt werden, während das Alumination in Lösung bleibt.

Durch Kochen der alkalischen Lösung mit neutralen Ammonsalzen wird die Hydrolyse des Aluminations begünstigt und schließlich basisches Aluminiumphosphat gefällt.

8. **Natriumthiosulfat** ($Na_2S_2O_3$) im Überschuß fällt beim Kochen der verdünnten Lösung, bis zum völligen Entweichen des SO_2, das Aluminium vollständig als Aluminiumhydroxyd:

$$2\,Al''' + 3\,S_2O_3'' + 6\,HOH \rightarrow 3\,S + 3\,H_2SO_3 + 2\,Al(OH)_3$$
$$3\,[H_2O + SO_2]$$

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

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

Bei Anwesenheit von Weinsäure oder anderen nicht flüchtigen organischen Oxyverbindungen geben die vorerwähnten Reagentien keine Fällungen. Um daher in solchen Fällen das Aluminium nachweisen zu können, muß die organische Substanz zerstört werden, was am besten wie folgt geschieht: Man versetzt die Lösung mit Soda und etwas Salpeter, verdampft in einer Platinschale zur Trockene und glüht, wodurch das Aluminium in Aluminat übergeht und die

[1]) Fr. Goppelsröder, Kapillaranalyse (1901), S. 106.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

organische Substanz unter Abscheidung von Kohle zerstört wird. Behandelt man hierauf den Glührückstand mit Salpetersäure[1]) und filtriert, so erhält man das Aluminium als Nitrat in Lösung, mit welchem nun obige Reaktionen vorgenommen werden können.

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

$$\begin{matrix} SO_2 \begin{matrix} -OK \\ -OH \end{matrix} \\ \\ SO_2 \begin{matrix} -OH \\ -OK \end{matrix} \end{matrix} \rightarrow H_2O + \begin{matrix} SO_2 - OK \\ \diagup\!\!\diagdown O \\ SO_2 - OK \end{matrix}$$

Sobald das Schäumen aufhört, ist die Umwandlung in Pyrosulfat vollendet. Nun erst fügt man das trockene Oxyd hinzu und setzt das Erhitzen fort, bis die Schmelze anfängt zu erstarren (ein Zeichen für die Bildung bedeutender Mengen von K_2SO_4, das viel schwerer schmelzbar ist als das Pyrosulfat), dann steigert man die Temperatur wieder und setzt das Erhitzen so lange fort, bis das Oxyd sich in der Schmelze klar gelöst hat. Durch Erhitzen des Pyrosulfats entweicht SO_3, das im naszierenden Zustande bei der hohen Temperatur außerordentlich reaktionsfähig ist:

$$K_2S_2O_7 \rightarrow K_2SO_4 + SO_3$$

Die entstandene Schmelze enthält nach vollendeter Reaktion das Aluminium als Aluminiumsulfat neben Kaliumsulfat:

$$3\ K_2S_2O_7 + Al_2O_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3\ K_2SO_4$$

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

und kann leicht durch Behandeln mit Wasser in Lösung gebracht werden.

Das durch Glühen des Hydrats erhaltene Oxyd läßt sich auch durch Schmelzen mit ätzenden Alkalien aufschließen:

$$Al_2O_3 + 2\ KOH \rightarrow 2\ AlO(OK) + H_2O$$

Man nimmt diese Operation in einem Silbertiegel, nicht in einem Platintiegel vor, weil letzterer stark angegriffen wird.

Das in der Natur vorkommende Al_2O_3 (Korund, Rubin, Saphir, Schmirgel) kann nur durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumpyrosulfat vollständig aufgeschlossen werden.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Aluminiumverbindungen, mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben weißes, unschmelzbares, stark leuchtendes Oxyd, das, mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und wieder geglüht, eine blaue, unschmelzbare Masse

$$Al_2O_3 + CoO \rightarrow \begin{matrix} & & O \\ & Al & \\ & & O \\ Co & & \\ & Al & \\ & & O \end{matrix}$$

Thénards Blau
Kobaltaluminat

liefert. Diese Reaktion führt man am besten aus, indem man ein kleines Stück Filtrierpapier in einer Platinspirale befestigt, mit der zu prüfenden Verbindung beschickt, mit verdünnter Salpetersäure befeuchtet und erwärmt, damit die Verbindung sich womöglich löst, in das Papier sickert und sich dadurch auf eine größere Oberfläche verteilt. Man versetzt mit wenig verdünnter Kobaltnitratlösung und glüht stark; Spuren von Aluminium können an der sich bildenden blauen Masse leicht erkannt werden. Anwesenheit fremder, gefärbter Metalloxyde verhindert die Reaktion.

Bemerkung. Bei dieser Reaktion muß ein Überschuß der Kobaltnitratlösung peinlichst vermieden werden, denn Kobaltnitrat hinterläßt beim Glühen schwarzes Kobaltoxyd, das, wenn im Überschuß vorhanden, die blaue Färbung des Kobaltaluminats verdecken würde. Ferner muß darauf gesehen werden, daß die blaue Masse unschmelzbar ist, denn alle geschmolzenen Gläser werden durch Kobalt blau gefärbt (Borax-, Phosphorsalzperle, Calciumsilikat etc.).

Durch Eindampfen und Glühen in der Bunsenflamme lassen sich Aluminiumsalze nicht verflüchtigen, sie geben daher auch kein

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Flammenspektrum. Beim Glühen der meisten Aluminiumsalze wird Oxyd gebildet. Das Phosphat und die Silikate sind glühbeständig.

Zum spektroskopischen Nachweis des Aluminiums bedarf es der Anregung mit Hilfe des Bogens oder Funkens. Auf diese Weise läßt sich noch 10^{-3} % Al in Lösungen nachweisen. Sehr bequem zum Nachweis kleiner Mengen Aluminium sind die Absorptionsspektren von Farblacken des Aluminiumions, z. B. der Lack mit Morin oder Alkanna.

Chrom Cr. At.-Gew. = 52·01.

Ordnungszahl 24; Dichte 7·0; Atomvol. 7·8; Schmelzpunkt 1510°; Normalpotential —0·6; Wertigkeit: 2, 3, 6 und 7.

Vorkommen. Das Chrom kommt in der Natur als Chromit (Cr_2O_3, FeO) isomorph dem Spinell vor (siehe Aluminium); dann als der monoklin kristallisierende Krokoit ($PbCrO_4$) und als Laxmannit, eine Doppelverbindung von Blei-Kupferphosphat und basischem Bleichromat $[(PO_4)_2(Pb, Cu)_3, (CrO_4)_2Pb_3O]$. Außerdem findet es sich in kleinen Mengen in vielen Silikaten, so in Muskoviten, Biotiten, Augiten etc. und folglich auch in den Verwitterungsprodukten der diese Mineralien führenden Gesteine, wie in manchen Kaolinarten und im Bauxit usw.

Das Chrom ist ein hartes weißes Metall. Bei der Auflösung in Säuren zeigt es typische Passivitätserscheinungen, so z. B. bei der Auflösung in Salpetersäure. Man trifft es daher als wesentlichen Bestandteil von nichtrostendem Stahl. Aus konzentrierten neutralen Chromisalzlösungen lassen sich dünne Überzüge von metallischem Chrom elektrolytisch fällen. Infolge ihres Wasserstoffgehaltes neigen sie zum Abblättern.

Das Chrom bildet die folgenden einfachen Oxyde:

Chromooxyd oder Chrom- (2) oxyd: CrO; Chromioxyd, Chromsesquioxyd oder Chrom- (3) oxyd: Cr_2O_3. Diese beiden Oxyde sind Basenanhydride und bilden die Ionen $Cr^{\cdot\cdot}$ und $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$. Ferner kennt man das Chromtrioxyd oder Chrom- (6) oxyd: CrO_3, ein Säureanhydrid, welches mit Alkalien die Chromate von der Formel R_2CrO_4 bildet, und welche in wässeriger Lösung die typisch reagierenden CrO_4-Ionen liefern. Außerdem bildet das Chrom eine Anzahl Peroxyde, von denen Salze isoliert worden sind, in denen das Chrom elektrochemisch siebenwertig zu sein scheint.[1])

A. Chromosalze.

Die Chromisalze lassen sich in wässeriger Lösung mit Zink und Schwefelsäure zu Chromosalzen reduzieren:

$$2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + Zn \rightarrow 2\,Cr^{\cdot\cdot} + Zn^{\cdot\cdot}$$

[1]) E. H. Riesenfeld, B. 41, 4139 (1908).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Das blaugrüne Chromoion zeigt das typische Verhalten der zweiwertigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe: Bildung eines mäßig schwerlöslichen Hydroxyds und eines Sulfids bei Zusatz von Ammonsulfid. Das Normalpotential von Chromoion beträgt —0·1 Volt. Um diesen Energiebetrag ist also Chromoion in normaler Lösung unedler als Wasserstoff. Die Chromosalze sind daher sehr unbeständig. An der Luft nehmen sie begierig Sauerstoff auf, sie können aber nach ihrer Stellung in der Spannungsreihe auch den Sauerstoff des Wassers binden unter Freisetzung von Wasserstoff. So zersetzt sich das Hydroxyd $Cr(OH)_2$ beim Trocknen rasch nach der Gleichung:

$$Cr(OH)_2 + HOH \rightarrow Cr(OH)_3 + \tfrac{1}{2} H_2$$

Die Halogensalze, das Phosphat, Karbonat und Acetat sind in trockenem Zustand erhältlich.

Wegen der geringen Beständigkeit des Chromoions trifft man dasselbe im üblichen Gang der Analyse nicht an. Wir können daher die Behandlung der einzelnen Reaktionen hier unterlassen. Zum Studium derselben eignet sich eine durch Elektrolyse an einer Bleikathode frisch reduzierte Lösung von Chromisulfat.

B. Chromisalze.

Die dreiwertigen Chromiverbindungen sind entweder grün oder violett gefärbt und meistens löslich in Wasser. Unlöslich sind das Oxyd, Hydroxyd und Phosphat, das wasserfreie Chlorid und das im Kohlensäurestrom stark erhitzte Sulfat. Das auf trockenem Wege gewonnene violette Chlorid ($CrCl_3$) löst sich nicht in Säuren; es löst sich aber leicht in Wasser bei Gegenwart einer Spur von Chromchlorür, auch bei Gegenwart von Zinnchlorür (Stanniol und wenig Salzsäure). Grüne Chromichloridlösungen enthalten das Chlor teilweise komplex gebunden (mit Silbernitrat nicht fällbar). Dies erklärt sich aus der Konstitution des Chromchlorids, dem die Bruttoformel $CrCl_3$, $6\,H_2O$ zukommt. Die folgenden Umwandlungen finden beim Stehen der frisch bereiteten grünen Chloridlösung in der Kälte statt[1]):

$$[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl,\ 2\,H_2O \rightarrow [Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2,\ H_2O \rightarrow [Cr(OH_2)_6]Cl_3$$

Hiebei ändert sich die Farbe von grün über hellgrün nach violett. Man kennt auch grüne komplexe Chromisulfate, die auf Zusatz von Bariumion klar bleiben und erst nach einigem Stehen eine Fällung

[1]) A. Werner und Al. Gubser, B. 34, S. 1579 (1901); Bjerrum, Z. ph. Ch. 59, 336, 581.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

von Bariumsulfat geben. In verdünnter, heißer Lösung gehen diese Chromiverbindungen langsam in ionisierende Salze über. Erhitzen mit verdünnter Lauge und nachheriges Ansäuern beschleunigt die Umwandlung.

Das Chromisulfat bildet mit den Sulfaten des Kaliums, Ammoniums, Cäsiums und Rubidiums die regulär kristallisierenden Chromalaune, welche in wässeriger Lösung infolge der Hydrolyse sauer reagieren.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Ammoniak** (NH_4OH) erzeugt einen graugrünen, gallertartigen Niederschlag von Chromihydroxyd:

$$Cr''' + 3\,NH_3 + 3\,H_2O \rightarrow 3\,NH_4^{\cdot} + Cr(OH)_3$$

Das Chromihydroxyd ist im Überschuß von Ammoniak etwas mit violetter Farbe löslich; besonders leicht, wenn es in der violetten Lösung eines Chromisalzes erzeugt wird. Es bildet sich hiebei $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, das aber durch Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des überschüssigen Ammoniaks, unter Abscheidung des Chroms als Hydroxyd, quantitativ zersetzt wird. Will man also aus einer Chromisalzlösung das Chrom quantitativ als Hydroxyd abscheiden, so muß man die Lösung bei Siedehitze möglichst genau mit Ammoniak neutralisieren. Gewöhnlich ist dann der Niederschlag mit merklichen Mengen von basischem Salz verunreinigt.

Viele organische Säuren, auch Glyzerin, verhindern durch Komplexbildung die Hydroxydfällung wie beim Aluminium. Diese Stoffe müssen daher vor der Fällung zerstört werden.

Durch Glühen des Chromhydroxyds erhält man grünes Chromoxyd, das nach starkem Glühen in Säuren unlöslich ist. Um es in Lösung zu bringen, muß es durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen werden, wie bei Aluminium angegeben; oder man schmilzt es mit Natriumkarbonat und etwas Salpeter im Platintiegel, wobei es in leichtlösliches Natriumchromat übergeht:

$$Cr_2O_3 + 2\,Na_2CO_3 + 3\,O \rightarrow 2\,Na_2CrO_4 + 2\,CO_2$$

Löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure an, fügt Alkohol hinzu und kocht, so erhält man leicht eine grüne Chromchloridlösung (S. 129), aus welcher das Chrom mit Ammoniak gefällt werden kann. Durch das Aufschließen mit Soda und Salpeter im Platintiegel wird letzterer immer etwas angegriffen, so daß sich in der Lösung der Schmelze Platin befindet, welches nach dem

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Behandeln mit Salzsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende Lösung als Sulfid ausgefällt und durch Filtration entfernt wird.

2. Kalium- und Natriumhydroxyd geben dieselbe Fällung wie Ammoniak, nur ist der Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslich unter Bildung von grünem Chromition:

$$Cr^{\cdots} + 3\ OH' \rightarrow Cr(OH)_3 \text{ und}$$
$$Cr(OH)_3 + OH' \rightleftarrows CrO_2' + 2\ H_2O$$

Das Chromhydroxyd verhält sich hier wie eine schwache Säure.[1]) Die Reaktion ist reversibel. Anwesenheit von viel Wasser bedingt den Verlauf der Reaktion von rechts nach links, besonders leicht bei Siedehitze. Beim Kochen der verdünnten Lösung findet vollständige Hydrolyse statt; das Chromhydroxyd fällt fast quantitativ wieder aus (Unterschied von Aluminium).

3. Alkalikarbonate, Bariumkarbonat und **Ammoniumsulfid** erzeugen Chromhydroxyd wie bei Aluminium.

4. Alkaliphosphate geben eine grüne, amorphe Fällung von Chromiphosphat:

$$HPO_4'' + Cr^{\cdots} \rightleftarrows CrPO_4 + H^{\cdot}$$

Das Chromiphosphat ist in Mineralsäuren leicht löslich, ebenso in Essigsäure in der Kälte. Beim Kochen der essigsauren Lösung entsteht eine Fällung von basischem Phosphat.

5. Alkaliacetate erzeugen in Chromisalzlösungen weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung. Es bildet sich ein beständiger Trichromi-hexaacetatkomplex, der als einwertig positives Anion auftritt: $\left[Cr_3\begin{matrix}(C_2H_3O_2)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]^{\cdot}$. Sind aber Aluminium- und Ferrisalze in großer Menge gleichzeitig vorhanden, so wird das Chrom mit dem Aluminium und Eisen als basisches Acetat fast quantitativ gefällt. Waltet das Chrom vor, so fällt nur ein Teil der Metalle als basisches Salz aus; das Filtrat enthält noch Eisen und Aluminium neben Chrom gelöst. Bei Gegenwart von Chrom ist die Abscheidung des Aluminiums und Eisens mittels Alkaliacetaten immer unsicher. Dieses merkwürdige Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß das Chrom in $[Cr_3(C_2H_3O_2)_6(OH)_2]^{\cdot}$ durch Aluminium und Eisen teilweise ersetzbar ist.[2])

---

[1]) Über die Löslichkeit von Chromhydroxyd in konzentrierten Laugen vgl. Erich Müller, Z. phys. Ch. 110, 363 (1924).

[2]) Vgl. R. Weinland und E. Gussmann, Ber. **42**, 3881 (1909); Z. anorg. Ch. 66, 157 (1910).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

6. Natriumthiosulfat im Überschuß fällt beim Kochen der verdünnten Lösung bis zum völligen Entweichen des SO_2 das Chrom fast vollständig als Chromihydroxyd:

$$2\,Cr''' + 3\,S_2O_3'' + 3\,H_2O \rightarrow 3\,S + 3\,SO_2 + 2\,Cr(OH)_3$$

(Unterschied von Eisen).

C. Chromtrioxydverbindungen.

Das Chromtrioxyd CrO_3 bildet rote, rhombische Nadeln, die beim Erhitzen auf 190° C zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen und bei ca. 250° C in Chromsesquioxyd und Sauerstoff zerfallen. Das Chromtrioxyd ist zerfließlich und löst sich in Wasser sehr leicht mit orangeroter Farbe. Neutralisiert man diese Lösung mit Kaliumhydroxyd, so wird sie gelb und beim Verdampfen scheidet sich das schön gelb gefärbte Salz K_2CrO_4, das Kaliumsalz der Chromsäure (H_2CrO_4), aus. Säuert man dagegen die gelbe Lösung des Kaliumchromats an und läßt dann kristallisieren, so erhält man prächtig orangerot gefärbte, säulenförmige Kristalle von Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$)

Die wässerige Lösung des Kaliumchromats enthält farblose Kalium- und gelbe CrO_4-Ionen:

$$K_2CrO_4 \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + CrO_4''$$

Aber schon beim Einleiten von Kohlendioxyd in die verdünnte Chromatlösung wird sie orange gefärbt, vom selben Farbton, wie eine gleichstarke Lösung von CrO_3. Die zweite Dissoziationsstufe der Chromsäure ist somit kleiner als die erste Stufe der Kohlensäure:

$$CrO_4'' + H_2O + CO_2 \rightleftarrows HCrO_4' + HCO_3'$$

In sauren Chromatlösungen bestehen die folgenden Gleichgewichte

$$CrO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CrO_4$$

$$H_2CrO_4 \rightarrow H^{\cdot} + HCrO_4' \text{ starke Dissoziation}$$

$$HCrO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + CrO_4''\,;\ \frac{(H^{\cdot})\,(CrO_4'')}{(HCrO_4)'} = 4\cdot10^{-7}$$

$$2\,HCrO_4' \rightleftarrows H_2O + Cr_2O_7''$$

Saure Chromatlösungen enthalten das Chrom vorwiegend als $HCrO_4$-Ion. Die geringe Stärke der Chromsäure und ihre Tendenz zur Wasserabspaltung unter Bildung von Cr_2O_7-Ion dürfte mit dem

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

kleinen Atomvolumen des Chroms (7·65) zusammenhängen, das nur etwa halb so groß ist wie dasjenige des rhombischen Schwefels (15·43).

Oxydation von Chromiion zum Chromat in alkalischer Lösung.

a) durch Halogene. Versetzt man eine Chromisalzlösung mit Kali- oder Natronlauge im Überschuß und leitet Chlor ein oder fügt Brom hinzu, so vollzieht sich die Oxydation in wenigen Minuten; die grüne Chromitlösung wird hellgelb.

$$2\,CrO_2' + 8\,OH' + 3\,Cl_2 \rightleftarrows 4\,H_2O + 2\,CrO_4'' + 6\,Cl'$$

Wie man sieht, verschwinden bei der Oxydation von einem CrO_2-Ion 4 OH-Ionen unter Wasserbildung. Die Anwesenheit von freiem Alkali ist daher für die Oxydation wesentlich. Es genügt indessen, bei der Oxydation mit Halogen die schwach alkalische Reaktion, die ein Zusatz von überschüssigem Natriumacetat bedingt. In der Kälte verläuft dann freilich die Oxydation sehr langsam, rasch dagegen beim Erwärmen.

Bei der obigen Oxydation ist Hypochlorition, OCl', gebildet nach dem Schema:

$$Cl_2 + 2\,OH' \rightleftarrows OCl' + Cl' + H_2O$$

als Zwischenprodukt anzunehmen. Man kann daher die Oxydation auch mit Natriumhypochlorit oder Chlorkalk ausführen:

$$2\,CrO_2' + 2\,OH' + 3\,OCl' \rightarrow H_2O + 2\,CrO_4'' + 3\,Cl'$$

b) durch Bleiperoxyd: Man kocht die alkalische Lösung mit Bleiperoxyd:

$$2\,CrO_2' + 3\,PbO_2 + 2\,OH' \rightarrow 3\,PbO + H_2O + 2\,CrO_4''$$

c) durch Wasserstoffperoxyd: Die Reaktion verläuft rasch in der Wärme:

$$2\,CrO_2' + 3\,H_2O_2 + 2\,OH' \rightarrow 4\,H_2O + 2\,CrO_4''$$

d) durch frischgefälltes Mangandioxyd oder durch Kaliumpermanganat. Die Oxydation verläuft beim Kochen sogar in neutraler und selbst in ganz schwach saurer Lösung:

$$3\,MnO_2 + 2\,Cr''' \rightarrow 3\,Mn'' + 2\,CrO_3$$
$$3\,MnO_4' + 5\,Cr''' + 3\,H_2O \rightarrow 3\,Mn'' + 5\,CrO_3 + 6\,H'$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Oxydation in saurer Lösung läßt sich durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure und Kaliumchlorat ausführen.

Liegt eine unlösliche Chromverbindung vor, wie stark geglühtes Chromoxyd oder das in der Natur vorkommende Mineral Chromit, so bewirkt man die Oxydation zu Chromat durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und Salpeter oder Kaliumchlorat (vgl. S. 133) oder besser durch Schmelzen mit Natriumperoxyd im Nickel- oder Porzellantiegel, nicht im Platintiegel!

Beim Auflösen im Wasser erhält man eine gelb gefärbte Chromatlösung.

Wie das Chromoxyd in alkalischer Lösung leicht Sauerstoff aufnimmt, um in Chromtrioxydverbindungen überzugehen, so geben letztere in saurer Lösung ebenso leicht Sauerstoff ab und gehen wieder in Chromoxydverbindungen über. Die Chromsäure und die Chromate sind in saurer Lösung starke Oxydationsmittel.

Die Oxydationsgleichung in der allgemeinsten Form ist die folgende:

$$\begin{matrix} CrO_3 \\ CrO_3 \end{matrix} \rightarrow Cr_2O_3 + 3\,O$$

Dieser Zerfall, welcher leicht durch Glühen des Chromtrioxyds eintritt, verläuft in wässeriger Lösung ebenso leicht bei Anwesenheit von oxydierbaren Stoffen; so werden Ferrosalze in der Kälte sofort zu Ferrisalzen oxydiert. Dabei muß man einen genügenden Säurezusatz anwenden, um die gebildeten Kationen in Lösung zu halten:

$$CrO_3 + 3\,Fe^{\cdot\cdot} + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,H_2O + 3\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cr^{\cdot\cdot\cdot}$$

Ebenso werden schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, Oxalsäure, Alkohol nach längerem Stehen, rasch beim Erhitzen. Chlorwasserstoff wird in der Wärme oxydiert. Bromwasserstoff wird von einer konzentrierten Lösung von Chromsäure in Wasser schon in der Kälte oxydiert. Mit dieser Reaktion kann Bromion neben Chlorion erkannt werden.

Die schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydiert:

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2SO_3 \rightarrow 3\,H_2O + 3\,SO_4'' + 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot}$$

Schwefelwasserstoff wird zu Schwefel oxydiert, der sich ausscheidet und die Lösung trübt:

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2S + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 6\,H_2O + 3\,S + 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot}$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Oxalsäure ($C_2O_4H_2$) wird zu Kohlensäure oxydiert:

$$2\,CrO_3 + 3\,C_2O_4H_2 + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 6\,H_2O + 6\,CO_2 + 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot}$$

Der Jodwasserstoff wird zu Jod oxydiert

$$2\,CrO_3 + 12\,H^{\cdot} + 6\,J' \rightarrow 6\,H_2O + 3\,J_2 + 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot}$$

Bei allen diesen Reaktionen findet ein Farbenumschlag von Gelb in Grün statt, weil die gelbe Chromsäure zu grünem Chromisalz reduziert wird. Bei der Oxydation des Jodwasserstoffes in der Kälte wird die Lösung nicht grün, sondern braun, infolge des ausgeschiedenen Jods. Erhitzt man aber zum Kochen, so verflüchtigt sich das Jod und die grüne Farbe kommt deutlich zum Vorschein.

Chlorwasserstoff wird durch Chromsäure zu Chlor oxydiert:

$$2\,CrO_3 + 12\,H^{\cdot} + 6\,Cl' \rightarrow 6\,H_2O + 3\,Cl_2 + 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot}$$

Da diese Reaktion nur in der Wärme vor sich geht, so besitzen wir in ihr eine sehr bequeme Methode, um Chlor in kleinen Mengen für analytische Zwecke darzustellen, denn die Entwicklung hört nach dem Erhitzen auf.

Wird zum Zweck der Chlordarstellung Kaliumbichromat mit starker Salzsäure erhitzt, so entsteht zunächst als leicht faßbares Zwischenprodukt chlorchromsaures Kalium von der Formel $KCrO_3Cl$.

Macht man eine Chromatlösung mit Mineralsäure kräftig sauer und fügt Alkohol (C_2H_5OH) hinzu, so erfolgt die Reduktion bei gelindem Erwärmen, während der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird:

$$2\,HCrO_4' + 3\,C_2H_5OH + 8\,H^{\cdot} \rightarrow 8\,H_2O + 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,\underset{\text{Acetaldehyd}}{C_2H_4O}$$

Die Reduktion geht schneller in verdünnter Salpetersäure als in Salzsäure von derselben Konzentration.

Von dieser Reaktion machen wir am meisten Gebrauch, wenn es sich nur um die Reduktion der Chromsäure handelt, weil der Aldehyd (erkennbar an dem eigentümlichen Geruch) und der überschüssige Alkohol leicht durch Erwärmen entfernt werden können und die Lösung dann nur $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und das Metall des Chromats als Chlorid enthält.

Durch Kochen der Chromate mit konzentrierter Schwefelsäure findet Reduktion der Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung statt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Perchromsäuren.

a) Versetzt man eine Lösung von Alkalichromat mit Lauge und fügt dann Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so tritt keine Farbänderung ein.

b) In der neutralen Chromatlösung dagegen erzeugt Wasserstoffsuperoxyd eine Rotfärbung. Es bildet sich das Alkalisalz der Perchromsäure H_3CrO_8, das in Äther unlöslich ist:

$$2\,CrO_4'' + 7\,H_2O_2 + 2\,OH' \rightarrow 8\,H_2O + 2\,CrO_8'''$$

Nach einiger Zeit verschwindet unter Sauerstoffentwicklung die rote Farbe unter Rückbildung des gelben Chromats:

$$4\,CrO_8''' + 2\,H_2O \rightarrow 4\,OH' + 4\,CrO_4'' + 7\,O_2$$

c) Auch noch in Kaliumbichromatlösung wird auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd rotes, in Äther unlösliches Perchromat gebildet, das ebenfalls langsam unter Sauerstoffentwicklung und Rückbildung des Bichromats zerfällt.

d) Mit einer Lösung von Chromtrioxyd in Wasser entsteht bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eine violette Farbe, bestehend aus einer Mischung von rotem Perchromat und blauer, in Äther löslicher Perchromsäure von der Formel H_7CrO_{10}.[1])

e) Mineralsaure Chromatlösungen endlich geben auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd nur blaue, in Äther leichtlösliche Perchromsäure:

$$2\,HCrO_4' + 2\,H^{\cdot} + 7\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_7CrO_{10} + 2\,H_2O$$

Sehr bald tritt auch bei dieser Säure Zersetzung ein unter Sauerstoffentwicklung, begleitet aber von einer Reduktion der Chromsäure zu grünem Chromisalz:

$$H_7CrO_{10} + 3\,H^{\cdot} \rightarrow Cr''' + 5\,H_2O + \tfrac{5}{2}\,O_2$$

Die Perchromsäure ist leicht löslich in Äther und geht beim Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Äther in diesen mit prächtig

---

[1]) O. F. Wiede (B. 30 (1897), S. 3189) isolierte das Perchromsäureanhydridtriamin CrO_4, 3 NH_3 und E. Riesenfeld (Zur Kenntnis d. Überchromsäuren und ihrer Salze, Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1906, S. 35) stellte das Pyridinperchromat $C_5H_5NHCrO_5$ dar.

E. Riesenfeld (loc. cit.) isolierte die roten Perchromate: Na_3CrO_8, K_3CrO_8 u. $(NH_4)_3CrO_8$ und die blauen Perchromate: KH_2CrO_7 u. $(NH_4)H_2CrO_7$, ferner B. 47 (1914), S. 548. — Das K_3CrO_8 ist das Analogon des K_3TaO_8 von Melikow und Pissarjewski, Zeitschr. f. anorg. Ch. 20 (1899), S. 346.

Nach E. Riesenfeld (B. 1914, S. 553) besitzt die blaue Perchromsäure die Formel H_7CrO_{10}, die Salze entsprechen aber der Formel Me_3CrO_8.

blauer Farbe über. In der ätherischen Lösung ist die Perchromsäure haltbarer als in der wässerigen Lösung.

Da die Bildung der intensiv blau gefärbten Perchromsäure so leicht von statten geht, so haben wir hierin eine sehr empfindliche Reaktion auf die freie Chromsäure. Wegen der leichten Zersetzlichkeit derselben aber führt man die Reaktion wie folgt aus: Man versetzt 1 bis 2 *ccm* Wasserstoffperoxydlösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure und ca. 2 *ccm* Äther und schüttelt kräftig durch, hierauf fügt man einige Tropfen der Chromsäure- oder Chromatlösung hinzu und schüttelt sofort wieder; bei Gegenwart von nur $^1/_{10}$ *mg* Chromsäure färbt sich die obenauf schwimmende Ätherschicht intensiv blau und bei Gegenwart von $^7/_{1000}$ *mg* Chromsäure ist die Blaufärbung des Äthers eben noch sichtbar (Al. Lehner).

Da die meisten Chromate in Wasser unlöslich und sehr charakteristisch gefärbt sind, so läßt sich das Chrom am sichersten nachweisen, wenn es in Form von Chromat vorliegt.

Noch empfindlicher als die Wasserstoffperoxydreaktion ist die Cazeneuvesche Reaktion mit Diphenylcarbazid.[1])

Das Reagens[2]) bereitet man durch Lösen von 2 *g* Diphenylcarbazid in 10 *g* Eisessig und Verdünnen der Lösung mit 90%igem Alkohol auf 200 *ccm*.

Versetzt man eine Lösung eines Alkalichromats mit der Diphenylcarbazidlösung, so färbt sie sich prächtig blauviolett. Nach 20 Minuten hat die Färbung ihr Maximum an Intensität erreicht. Das Reagens muß stets im Überschuß vorhanden sein.

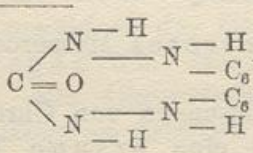
Fällungsreaktionen der Chromsäure.

1. Schwefelsäure. Durch verdünnte Schwefelsäure findet höchstens ein Farbenumschlag in Orange statt, keine Gasentwicklung.

Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt in der Kälte einen Farbenumschlag in Orange und oft Abscheidung von roten Nadeln von CrO_3[3]); beim Erhitzen wird die Lösung grün, indem die Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung zu Chromisalz reduziert wird:

$$4\,CrO_3 + 6\,H_2SO_4 \rightarrow 6\,H_2O + 3\,O_2 + 2\,Cr_2(SO_4)_3$$

---

[1]) 
Diphenylcarbazid
, Chem. Centralbl. 1901, II, S. 709.

[2]) A. Moulin, Ch. Centralbl. 1904, I, S. 1175.

[3]) Unter gewissen Umständen bildet sich die ockergelbe, sehr zerfließliche Chromschwefelsäure H_2CrSO_5, deren Kaliumsalz bekannt ist. Journ. f. pr. Ch. 28, S. 371 und Anm. 126, S. 171.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

2. **Silbernitrat** erzeugt aus neutralen Chromatlösungen einen braunroten Niederschlag von Silberchromat:

$$CrO_4'' + 2\,Ag^{\cdot} \rightarrow Ag_2CrO_4$$

löslich in Ammoniak wegen Komplexbildung des Ag-Ions und Mineralsäuren (Salzsäure verwandelt es in weißes, unlösliches Silberchlorid und Chromsäure), fast unlöslich in Essigsäure. Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Kaliumdichromat Silbernitrat, so entsteht eine rotbraune Fällung von Silberdichromat:

$$Cr_2O_7'' + 2\,Ag^{\cdot} \rightarrow Ag_2Cr_2O_7$$

das durch Kochen mit Wasser in Chromsäure und normales Silberchromat zerfällt:

$$Ag_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftarrows HCrO_4' + H^{\cdot} + Ag_2CrO_4$$

3. **Bleiacetat** erzeugt in neutralen Lösungen von Chromaten und Dichromaten eine gelbe Fällung von Bleichromat, löslich in Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure, fast unlöslich in Ammonacetat, zum Unterschied von $PbSO_4$, das unlöslich in Salpetersäure und löslich in Ammonacetat ist.

$$CrO_4'' + Pb^{\cdot\cdot} \rightarrow PbCrO_4$$
$$Cr_2O_7'' + H_2O + Pb^{\cdot\cdot} \rightarrow PbCrO_4 + H^{\cdot} + HCrO_4'$$

Bei Anwendung von Bleinitrat ist die Fällung nur auf Zusatz von Natriumacetat vollständig.

4. **Bariumchlorid** erzeugt in normalen Chromatlösungen eine gelbe Fällung von Bariumchromat:

$$CrO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} \rightarrow BaCrO_4$$

löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

Aus Dichromatlösungen ist die Fällung nur auf Zusatz von Alkaliacetaten vollständig (vgl. S. 94).

5. **Mercuronitrat** erzeugt in der Kälte eine braune Fällung von flockigem Mercurochromat:

$$CrO_4'' + Hg_2^{\cdot\cdot} \rightarrow Hg_2CrO_4$$

das durch Kochen in kristallinisches feuerrotes Mercurochromat übergeht.[1])

6. **Schwefelwasserstoff** erzeugt in Lösungen von Chromsäure bei Abwesenheit von Mineralsäuren zuerst eine braune Fällung von Chromylchromat (Cr_3O_6) [2]) gemengt mit Schwefel, und bei weiterer

[1]) Vgl. F. Fichter u. G. Österheld, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 1912, Bd. 76, S. 347.

[2]) $CrO_4(CrO)_2$.

Einwirkung des H_2S, eine grüne Fällung von Chromohydroxyd gemengt mit Schwefel. Bei Gegenwart von Mineralsäure entsteht eine grüne Lösung, worin Schwefel suspendiert ist:

1. $3\,CrO_3 + 3\,H_2S \rightarrow 3\,H_2O + 3\,S + Cr_3O_6$
2. $2\,Cr_3O_6 + 3\,H_2S \rightarrow 3\,H_2O + 3\,S + 3\,Cr_2O_3$

} in wässeriger Lösung

3. $2\,CrO_3 + 6\,HCl + 3\,H_2S \rightarrow 6\,H_2O + 3\,S + 2\,CrCl_3$ } in saurer Lösung.

Verhalten der Chromate beim Glühen.

Wie schon erwähnt, zerfällt das Chromtrioxyd beim Glühen in Chromoxyd und Sauerstoff. $4\,CrO_3 \rightarrow 2\,Cr_2O_3 + 3\,O_2$. Ganz ähnlich verhalten sich die Chromate des Ammoniums und Quecksilbers. So liefert das normale Ammoniumchromat neben Chromoxyd Ammoniak, Stickstoff und Wasser:

$$2\,(NH_4)_2CrO_4 \rightarrow 2\,NH_3 + N_2 + 5\,H_2O + Cr_2O_3$$

Das Ammoniumdichromat entwickelt nur Wasser und Stickstoff:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow 4\,H_2O + N_2 + Cr_2O_3$$

Diese Spaltung verläuft unter Feuererscheinung. Das zurückbleibende Cr_2O_3 ist sehr voluminös und erinnert an grüne Teeblätter; man hat es deshalb teeblättriges Chromoxyd genannt.

Die Quecksilberchromate zerfallen beim Glühen in Chromoxyd, metallisches Quecksilber und Sauerstoff:

$$4\,Hg_2CrO_4 \rightarrow 2\,Cr_2O_3 + 8\,Hg + 5\,O_2$$

Die Dichromate der Alkalien liefern bei starkem Erhitzen normales Chromat, Chromoxyd und Sauerstoff:

$$4\,K_2Cr_2O_7 \rightarrow 4\,K_2CrO_4 + 2\,Cr_2O_3 + 3\,O_2$$

Reaktionen des Chroms auf trockenem Wege.

Alle Chromverbindungen färben die Borax- oder Phosphorsalzperle sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme smaragdgrün. Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben alle Chromverbindungen eine grüne Schlacke, die nach längerem Erhitzen grünes, unschmelzbares Chromoxyd hinterläßt. Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in der Platinspirale geben alle Chromverbindungen eine gelbe Schmelze von Alkalichromat.

Löst man die Schmelze in Wasser, säuert die Lösung mit Essigsäure an und fügt Silbernitrat hinzu, so entsteht rotbraunes

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Silberchromat. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich und eignet sich zum Nachweis der geringsten Spuren von Chrom. Tuch, das mit Chromsalzen gebeizt ist, kann, wie oben geschildert, auf Chrom geprüft werden. Es genügt dazu die Asche eines 5 *cm* langen Fadens.

Eisen Fe. At.-Gew. = 55·84.

Ordnungszahl 26; Dichte 7·88; Atomvolumen 7·10;
Schmelzpunkt ca. 1520° C; Wertigkeit 2, 3 und 6;
Normalpotentiale: $Fe \mid Fe^{\cdot\cdot} = -0{\cdot}43$; $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \mid Fe^{\cdot\cdot} = 0{\cdot}75$.

Vorkommen. Das gediegene Eisen findet sich nur vereinzelt auf der Erde. In manchen Basalten ist es in äußerst feiner Verteilung beobachtet worden. Ferner findet sich das Eisen auf der grönländischen Insel Disco in Klumpen von mehreren hundert Zentnern in Begleitung von Ni, Co, C, S und P; ebenso in Meteoriten.

Die wichtigsten Eisenerze sind die Oxyde und das Sulfid.

Zu erwähnen sind: Hämatit (Fe_2O_3), rhomboedrisch, isomorph dem Korund; Magnetit (Fe_3O_4), regulär, isomorph dem Spinell; Goethit ($FeHO_2$), rhombisch, isomorph dem Diaspor und Manganit; Limonit ($Fe_4H_6O_9$); Raseneisenerz ($Fe(OH)_3$), das zur Reinigung des Leuchtgases Verwendung findet. Ferner Siderit ($FeCO_3$) rhomboedr., isomorph dem Calcit etc.; dann Pyrit (FeS_2), regulär, und Markasit (FeS_2), rhombisch; das Eisendisulfid ist also dimorph, Vivianit [$Fe_3(PO_4)_2$, $8\,H_2O$] monoklin.

Ein seltenes Vorkommen des Eisens ist der Oxalit $2\,FeC_2O_4 + 3\,H_2O$, der neben Gips in der Braunkohle bei Kolosoruk in Böhmen vorkommt.

Außerdem trifft man das Eisen als Bestandteil vieler Silikate. In den Eisensäuerlingen oder Stahlquellen findet es sich meistens als Bikarbonat gelöst.

Einige wichtige Eisenquellen.

1000 *g* Wasser enthalten *g* Eisen

Tarasp-Schuls (Bonifacius)	0·009	Steben in Bayern . . .	0·022
Spaa in Belgien . . .	0·014	Griesbach in Baden . .	0·027
St. Moritz (Funtauna Surpunt)	0·018	Pyrmont (Waldeck) . .	0·027
		Schwalbach im Taunus .	0·029

Als Sulfat findet sich das Eisen in den fast kohlensäurefreien Wässern von Levico (mit 1·301 *g* Eisen ‰) und Roncegno (mit 0·897 *g* Eisen ‰). Auch in der organischen Natur kommt das Eisen sehr häufig vor, so in vielen Obstarten; auch in dem roten Farbstoff des Blutes, dem Hämoglobin, als wesentlicher Bestandteil.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Das metallische Eisen des Handels ist stets verunreinigt durch Eisenkarbid, Eisensulfid, Eisenphosphid, Eisensilicid, ähnliche Manganverbindungen und Graphit etc.

Beim Lösen des käuflichen Eisens in Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) wird Wasserstoff nebst kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen, Schwefelwasserstoff, Phosphor- und Siliciumwasserstoff entwickelt, welch letztere dem Gase einen üblen Geruch verleihen; es hinterbleibt fast immer ein unlöslicher Rückstand, welcher größtenteils aus Kohlenstoff besteht.

Das Eisen geht dabei als zweiwertiges Kation in Lösung und läßt sich leicht zu dreiwertigem Kation oxydieren. Es bildet die folgenden Oxyde:

Eisenoxydul	Eisenoxyd	Eisenoxyd-oxydul
Ferrooxyd	Ferrioxyd	
FeO	Fe_2O_3	Fe_3O_4

Durch anodische Oxydation in stark alkalischer Lösung werden Ferrate von der allgemeinen Formel R_2FeO_4 gebildet, in welchen wir sechswertig positives Eisen anzunehmen haben, welches mit Sauerstoff das zweiwertig negative komplexe Anion FeO_4'' bildet. Von Wasser werden die Ferrate indessen leicht zersetzt unter Abgabe von Sauerstoff und Bildung von Eisenhydroxyd.

Durch Lösen der Oxyde in Säuren entstehen die entsprechenden Eisensalze:

$$FeO + 2\,H^{\cdot} \rightarrow H_2O + Fe^{\cdot\cdot}$$
$$Fe_2O_3 + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,H_2O + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$
$$Fe_3O_4 + 8\,H^{\cdot} \rightarrow 4\,H_2O + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$$

Wenn Ferroion in Ferriion übergeht, gibt es ein Valenzelektron ab und vermindert dementsprechend auch seinen Durchmesser. Dadurch wird die Affinität des Ions so weit verändert, daß eine Reihe typischer Ferriionenreaktionen resultieren, die wir gesondert von den Ferroreaktionen besprechen wollen.

A. Ferrosalze.

Bei Zimmertemperatur kristallisieren die Ferrosalze meist wasserhaltig und dann mit grüner Farbe. Eine verdünnte Lösung von Ferroion ist farblos oder höchstens ganz schwach grün gefärbt.

Saure Ferrosalzlösungen sind an der Luft ziemlich beständig. Neutral oder alkalisch gemacht, nehmen sie dagegen begierig den Sauerstoff der Luft auf und gehen rasch in Ferrisalz über.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Aus neutralen Ferrosalzlösungen läßt sich das Eisen leicht elektrolytisch fällen. Zweiwertige Kationen, welche so leicht reduzierbar sind, bilden allgemein ein beständiges Sulfid, welches schwerer löslich ist als das entsprechende Hydroxyd. Das ist auch beim Eisen der Fall.

Anderseits wird reines Eisen, da es unedler als Wasserstoff ist, von allen Säuren leicht gelöst, so auch bereits von Kohlensäure. In luftfreiem kohlensäurehaltigen Wasser entwickelt blankes reines Eisen nach einigen Stunden meßbare Mengen von Wasserstoffgas.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Ammoniak** erzeugt in neutralen Lösungen eine unvollständige Fällung von grünlich weißem Hydroxyd:

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,NH_4^{\cdot}$$

also ganz ähnlich wie bei Magnesium (vgl. S. 81). Die Löslichkeit von $Fe(OH)_2$ beträgt bei Zimmertemperatur $1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$. Daher erzeugt Ammoniak in Ferrosalzlösungen, welche genügend Ammoniaksalz enthalten, bei Luftabschluß keine Fällung. An der Luft aber entsteht eine rasch zunehmende Trübung, die anfangs grünlich ist, dann fast schwarz und endlich braun wird, weil die in der Lösung befindliche sehr geringe Menge Ferrohydroxyd durch Luftsauerstoff zunächst in das unlösliche, fast schwarze Ferroferrihydroxyd und schließlich in braunes Ferrihydroxyd verwandelt wird.

2. **Kalium- und Natriumhydroxyd** erzeugen bei Luftabschluß eine vollständige Fällung von grünlich weißem Ferrohydroxyd:

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightarrow Fe(OH)_2$$

das sich an der Luft rasch zu Ferrihydroxyd oxydiert.

3. **Schwefelwasserstoff** erzeugt in sauren Ferrosalzlösungen keine Fällung.

Wird dagegen die Acidität der Lösung durch Zusatz von Alkaliacetat in der Nähe des Neutralpunktes gehalten ($H^{\cdot}$ nicht über 10^{-5}), so erzeugt Schwefelwasserstoff eine nahezu vollständige Fällung von Ferrosulfid. Die Abhängigkeit der Fällung von der Acidität der Lösung ergibt sich leicht wie folgt:

Bezeichnet man mit L das Löslichkeitsprodukt des Schwefeleisens und mit K die Gleichgewichtskonstante des Schwefelwasserstoffes, so bestehen nach S. 20 und 32 die Beziehungen:

$$(Fe^{\cdot\cdot})\,(S'') = L = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-17}$$

und

$$\frac{(H^{\cdot})^2(S'')}{(H_2S)} = K = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-22}$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Durch Eliminieren von (S'') erhält man

$$(Fe^{\cdot\cdot}) = \frac{L(H^{\cdot})^2}{K(H_2S)} = \frac{(H^{\cdot})^2}{(H_2S)} \cdot 10^5$$

Das heißt, die in der Lösung herrschende Konzentration der Ferroionen, mit anderen Worten, das gelöste Ferrosulfid, ist proportional dem Quadrat der herrschenden Acidität und umgekehrt proportional zur Konzentration des gelösten Schwefelwasserstoffes.

4. **Schwefelammonium** ist in wässeriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten:

$$(NH_4)_2S + HOH \rightleftarrows NH_3 + NH_4^{\cdot} + HS'$$

und wirkt daher in der wässerigen Lösung wie HS-Ion in einem Milieu von $(OH') = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ oder $(H^{\cdot}) = 0{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$, sofern Ammoniak und NH_4-Ion in gleichen Mengen vorhanden sind.[1]) Schwefelammonium fällt daher Ferroion vollständig als schwarzes Ferrosulfid, leicht löslich in Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. An feuchter Luft wird es bald braun, indem es unter Abscheidung von Schwefel in basisches Ferrisulfat übergeht.

$$Fe^{\cdot\cdot} + NH_3 + HS' \rightarrow FeS + NH_4^{\cdot}$$

5. **Alkalikarbonate** fällen weißes Karbonat:

$$Fe^{\cdot\cdot} + CO_3'' \rightarrow FeCO_3$$

das an der Luft rasch grün, dann braun wird:

$$4\ FeCO_3 + 6\ H_2O + O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 4\ Fe(OH)_3$$

indem es unter Abspaltung von Kohlensäure in Ferrihydroxyd übergeht.

Das Ferrokarbonat ist in Kohlensäure löslich unter Bildung von Ferrohydrokarbonat:

$$FeCO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows Fe(HCO_3)_2$$

einer Verbindung, die fast in allen Eisensäuerlingen vorkommt; sie wird aber wie das Karbonat durch Luftsauerstoff unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt:

$$4\ Fe(HCO_3)_2 + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 8\ CO_2 + 4\ Fe(OH)_3$$

Daher kommt es, daß alle Eisensäuerlinge dort, wo sie mit der Luft in Kontakt kommen, einen braunen Absatz von Ferrihydroxyd ausscheiden und daher auch die oft beobachtete Trübung der zum Versand gefaßten Eisenwässer. Um eine Ausscheidung von Ferri-

[1]) Vgl. S. 13.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

hydroxyd in den Flaschen zu verhindern, muß das Wasser so eingefüllt und verkorkt sein, daß keine Spur von Luft hineingelangt.

Da Eisen unedler als Wasserstoff ist, kann es schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzen nach der Gleichung:

$$Fe + HOH \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$$

ein Vorgang, der mit Eisenpulver recht rasch von statten geht. Die Reaktion kann wesentlich beschleunigt werden, wenn außerdem der Luftsauerstoff Zutritt hat und das gelöste Ferroeisen als Ferrihydrat ausfällt:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,OH' + HOH + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2\,Fe(OH)_3$$

Die obigen beiden Gleichungen erklären das Rosten des Eisens in reinem sauerstoffhaltigen Wasser. Auch von verdünnter Natronlauge wird das Eisen unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Es kann daher auch in alkalischer Lösung bei Zutritt von Sauerstoff rosten, nicht nur in saurer Lösung.

6. **Cyankalium** erzeugt gelbbraunes Ferrocyanid:

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\,CN' \rightarrow Fe(CN)_2$$

löslich im Überschuß unter Bildung von komplexem Ferrocyanion:

$$Fe(CN)_2 + 4\,CN' \rightarrow [Fe(CN)_6]''''$$

Das entstandene Kaliumferrocyanid, welches schön kristallisiert, ist kein **Ferrosalz**, sondern ein **Kaliumsalz**. Es gibt keine der vorerwähnten Reaktionen der Ferrosalze, die wässerige Lösung enthält daher keine Ferroionen, sondern Kalium- und $Fe(CN)_6$-Ionen. Die Erscheinung, daß Metallcyanide sich in Alkalicyanid lösen unter Bildung von komplexen Salzen, ist sehr allgemein. Es sind vorwiegend Schwermetalle aus der ersten und zweiten Gruppe und den Triaden der achten Gruppe des periodischen Systems, welche zur Bildung von komplexen, löslichen Cyaniden befähigt sind. Für die Analyse besonders wichtig sind die folgenden Komplexionen:

$$[Ag^{I}(CN)_2]'; \; [Ni^{II}(CN)_4]''; \; [Fe^{II}(CN)_6]''''; \; (Fe^{III}(CN)_6]'''; \; [Co^{III}(CN)_6]'''$$

Von den letzten drei derselben lassen sich auch die freien Säuren darstellen. Ferro- und Ferricyanion sind nun typische Reagentien für die Kationen des Eisens.

7. **Ferrocyankalium** $[Fe^{II}(CN)_6]K_4$ erzeugt in neutralen oder sauren Ferrosalzlösungen bei völligem Luftabschluß eine weiße Fällung von Ferrokaliumferrocyanid:[1])

$$[Fe^{II}(CN)_6]'''' + 2\,K^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow [Fe(CN)_6]\begin{matrix}K_2\\Fe\end{matrix}$$

[1]) Vgl. E. Müller und W. D. Treadwell, Journ. f. pr. Ch. [2] 80 (1909), S. 170.

Mit einem großen Überschuß von Ferroion geht mehr davon in den Niederschlag, ohne daß jedoch ein vollständiger Ersatz des Alkalis erzielt wird. Allgemein geht der Ersatz des Alkalis in Alkaliferrocyanid durch Schwermetallionen um so weiter, je mehr das Alkaliion hydratisiert ist. In Lithumferrocyanid ist somit das Alkali am leichtesten, in Cäsiumferrocyanid am schwersten durch Ferroion zu ersetzen. Wasserstoffion scheint ähnlich leicht wie Lithiumion ersetzbar. So bildet Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ferrosalzen eine weiße Fällung von Ferroferrocyanid, dem nur geringe Mengen $[Fe^{II}(CN)_6] \begin{matrix} = Fe \\ = H_2 \end{matrix}$ beigemengt sind.

Obgleich obige Fällungen weiß sind, erhält man sie fast immer hellblau, weil sie an der Luft sofort oxydiert werden unter Bildung von Ferrisalzen der Ferrocyanwasserstoffsäure, z. B.:

$$3\,[Fe^{II}(CN)_6]\,Fe_2^{II} + 3\,H_2O + 3\,O \rightarrow \underset{\text{Berlinerblau}}{[Fe^{II}(CN)_6]_3\,Fe_4^{III}} + 2\,Fe(OH)_3$$

Auch das weiße Ferrokaliumferrocyanid bläut sich an der Luft rasch infolge der Oxydation.

8. **Ferricyankalium** $[Fe(CN)_6]K_3$ erzeugt in neutralen oder sauren Ferrosalzlösungen eine dunkelblaue Fällung, bestehend aus einer Mischung von Ferroferricyanid und Ferrikaliumferrocyanid (Turnbulls Blau):[1])

$$\begin{matrix} [Fe^{III}(CN)_6]''' \\ \\ [Fe^{III}(CN)_6]''' \end{matrix} + 3\,Fe'' \rightarrow \begin{matrix} [Fe^{III}(CN)_6]{=}Fe \\ \\ [Fe^{III}(CN)_6]{=}Fe \end{matrix} \Big\rangle Fe$$

Da aber das Ferricyankalium ein Oxydationsmittel ist, so erhält man das Ferroferricyanid niemals rein, sondern stets vermischt mit Ferrikaliumferrocyanid:

a) $[Fe^{III}(CN)_6]''' + Fe'' \rightarrow Fe''' + [Fe^{II}(CN)_6]''''$

b) $[Fe^{II}(CN)_6]'''' + Fe''' + K' \rightarrow [Fe^{II}(CN)_6] \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup Fe \\ \diagdown\!\!\diagdown K \end{matrix}$

In Summa hat man:

$$3\,[Fe^{III}(CN)_6]''' + K' + 4\,Fe'' \rightarrow [Fe^{III}(CN)_6]_2\,Fe_3^{II} + [Fe^{II}(CN)_6] \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup Fe \\ \diagdown\!\!\diagdown K \end{matrix}$$

---

[1]) Vgl. Erich Müller, Journ. f. prakt. Ch. 1911 [N. F.], Bd. 84, S. 353.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Turnbulls Blau ist in Säuren unlöslich, verhält sich Kali- und Natronlauge gegenüber wie ein Gemisch anderer Ferro- und Ferrisalze, indem zuerst Ferro- und Ferrihydroxyd und die Alkalisalze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure gebildet werden:

$$a)\quad \left.\begin{matrix}[Fe^{III}(CN)_6] = Fe \\ \\ [Fe^{III}(CN)_6] = Fe\end{matrix}\right\rangle + 6\,OH' \rightarrow 3\,Fe(OH)_2 + 2\,[Fe^{III}(CN)_6]'''$$

$$b)\ [Fe^{II}(CN)_6] \begin{matrix}\equiv Fe \\ - K\end{matrix} + 3\,OH' \rightarrow Fe(OH)_3 + [Fe^{II}(CN)_6]'''' + K^{\cdot}$$

Filtriert man den Niederschlag von Ferro- und Ferrihydroxyd ab und prüft das Filtrat, so findet man darin nur Ferrocyanionen, keine Spur von Ferricyanionen und das ist leicht erklärlich. Da das Ferricyankalium, namentlich in alkalischer Lösung, ein starkes Oxydationsmittel ist, so oxydiert es einen Teil des entstandenen Ferrohydroxyds zu Ferrihydroxyd, indem es selbst zu Ferrocyankalium reduziert wird:

$$[Fe^{III}(CN)_6]''' + OH' + Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3 + [Fe^{II}(CN)_6]''''$$

daher reagiert Kali- oder Natronlauge auf Turnbulls Blau im Sinne beider Gleichungen *a* und *b* oder zusammengefaßt:

$$\left.\begin{matrix}[Fe^{III}(CN)_6]_2\,Fe_3^{II} \\ \\ [Fe^{II}\ \ (CN)_6] \begin{matrix}\equiv Fe \\ - K\end{matrix}\end{matrix}\right\rangle + 11\,OH' \rightarrow 3\,Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 + 3\,[Fe^{II}(CN)_6]'''' + K^{\cdot}$$

9. Rhodankalium (KCNS) gibt keine Reaktion. (Unterschied von Ferrisalzen.)

Wie schon mehrfach erwähnt, gehen alle Ferrosalze an der Luft leicht in Ferrisalze über, so Eisenvitriol $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$, allmählich in braunes basisches Ferrisulfat.

Die Lösung des Eisenvitriols in Wasser zeigt dann eine bräunliche Trübung, die auf Zusatz von Säure verschwindet, indem Ferriion gebildet wird. Um die Lösung vollständig zu Ferrosalz zu reduzieren, so daß mit Rhodanion keine Rötung entsteht (S. 143, sub 7), schüttelt man sie mit Eisenpulver:

$$2\,Fe''' + Fe \rightarrow 3\,Fe''$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Nachweis von Ferrooxyd neben metallischem Eisen.

Man behandelt das Gemisch mit einer neutralen Lösung von Mercurichlorid in reichlichem Überschuß im Wasserbade, wobei nur das metallische Eisen in lösliches Ferrochlorid verwandelt wird:

$$2\,HgCl_2 + Fe \rightarrow FeCl_2 + Hg_2Cl_2$$

Man filtriert und prüft das Filtrat mit Ferricyankalium; eine Fällung von Turnbulls Blau zeigt metallisches Eisen an.

Hierauf wäscht man den Rückstand mit kaltem Wasser, bis alles Ferrochlorid entfernt ist, übergießt ihn dann mit verdünnter Salzsäure[1]) und versetzt das Filtrat mit Ferricyankalium; eine abermalige Fällung von Turnbulls Blau zeigt nun Ferrooxyd an.

B. Ferrisalze.

Das Ferrioxyd (Fe_2O_3) ist rotbraun, nach starkem Glühen grauschwarz, liefert aber beim Zerreiben ein rotes Pulver.

Die Ferrisalze sind im kristallisierten Zustande meist gelb oder braun, das Ferrichlorid des Handels ($FeCl_3 + 6\,H_2O$) ist orange, der Eisenammoniumalaun ist blaßviolett.[2]) In wässeriger Lösung sind die Ferrisalze gelbbraun, die Lösung reagiert sauer (Hydrolyse). Verdünnung und Erwärmung begünstigen die Hydrolyse, daher scheiden alle stark verdünnten Ferrisalzlösungen beim Kochen basisches Salz aus. Bei den Ferrisalzen der schwachen Säuren geht die Hydrolyse in der Hitze oft so weit, daß alles Ferriion als basisches Salz gefällt wird, sofern die Acidität der Lösung auf etwa 10^{-5} heruntergesetzt wird.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Ammoniak** fällt braunes, gallertartiges Ferrihydroxyd, unlöslich im Überschuß:

$$Fe''' + 3\,NH_3 + 3\,H_2O \rightarrow 3\,NH_4^{\cdot} + Fe(OH)_3$$

Das Eisenhydroxyd ist in Säuren leicht löslich. Beim Glühen verliert es Wasser und geht über in das Oxyd, welches in verdünnten Säuren schwer löslich ist. Am leichtesten läßt es sich in Lösung bringen durch längeres Behandeln mit konzentrierter Salzsäure, bei mäßiger Wärme.

---

[1]) Entwickelt sich hiebei Wasserstoff, so ist noch metallisches Eisen vorhanden. In diesem Falle wiederholt man den Versuch, indem man die Digestion des Gemisches mit $HgCl_2$ länger fortsetzt.

[2]) Der Eisenalaun ist nur dann blaßviolett, wenn er aus schwefelsäurehaltiger Lösung in der Kälte kristallisiert, aus warmer säurefreier Lösung scheidet er sich mit brauner Farbe aus, weil er mit mehr oder weniger basischem Salz verunreinigt ist.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

2. **Kalium- und Natriumhydroxyd** fällen ebenfalls Ferrihydroxyd, unlöslich im Überschuß.

3. **Natriumkarbonat** erzeugt eine braune Fällung von basischem Karbonat, das bei Siedehitze vollständig hydrolytisch zersetzt wird in Hydroxyd und Kohlendioxyd:

$$2\,Fe''' + 3\,CO_3'' + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Fe(OH)_3 + 3\,CO_2$$

4. **Zinkoxyd** und **Quecksilberoxyd** fällen ebenfalls das Eisen als Ferrihydroxyd:

$$2\,Fe''' + 3\,ZnO + 3\,H_2O \rightarrow 3\,Zn'' + 2\,Fe(OH)_3$$

Von dieser Reaktion macht man in der quantitativen Analyse weitgehenden Gebrauch.

5. **Natriumphosphat** fällt gelblichweißes Ferriphosphat

$$Fe''' + HPO_4'' \rightleftarrows FePO_4 + H^{\cdot}$$

Das Ferriphosphat ist in Essigsäure unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren. Die Fällung des Eisens mit Natriumhydrophosphat ist daher nur vollständig bei Anwendung eines Überschusses des Fällungsmittels oder auf Zusatz von Alkaliacetat:

$$Fe''' + HPO_4'' + C_2H_3O_2' \rightarrow C_2H_3O_2H + FePO_4$$

Nach letzterer Methode wird alles Ferri- und Phosphation gefällt. Außer durch Zusatz von Alkaliacetat kann man das Eisen durch Dinatriumphosphat quantitativ aus einer Lösung abscheiden, wenn man die Lösung mit Ammoniak neutral hält:

$$HPO_4'' + Fe''' + NH_3 \rightarrow NH_4^{\cdot} + FePO_4$$

Wird aber überschüssiges Ammoniak und Natriumphosphat dem Ferrisalz zugesetzt, so ist die Fällung des Eisens unvollständig, weil das Ferriphosphat im Überschuß von Natriumphosphat, bei Gegenwart von Ammoniak oder Ammonkarbonat, mit brauner Farbe löslich ist.

Durch Ammoniak wird das Ferriphosphat in braunes, basisches Phosphat, durch Kalilauge fast ganz in Ferrihydroxyd und Kaliumphosphat verwandelt, durch Schmelzen aber mit ätzenden Alkalien oder Alkalikarbonaten vollständig zersetzt.

6. **Alkaliacetate** erzeugen in kalter, neutraler Lösung eine dunkelbraune Färbung, herrührend von einem Triferri-hexaacetatkomplex, der als einwertig positives Anion auftritt: $\left[Fe_3\begin{matrix}(C_2H_3O_2)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]^{\cdot}$; beim Kochen der verdünnten Lösung tritt weitgehende Hydrolyse ein. Das Eisen fällt dabei quantitativ als basisches Acetat in braunen Flocken aus.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Bei Anwesenheit von organischen Oxysäuren (wie Weinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure usw.) und von mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glyzerin, Erythrit, Mannit, Zuckerarten) entstehen beständigere Komplexsalze, die auch beim Kochen und Zusatz von Alkali keine Fällung des Eisens ergeben. Von einem Tartration wird hierbei ein Ferriion gebunden.

7. **Rhodankalium** (KCNS) erzeugt in Ferrisalzlösungen eine blutrote Färbung:

$$Fe''' + 3\ CNS' \rightleftarrows Fe(CNS)_3$$

die durch einen Überschuß von Rhodanion verstärkt wird. Beim Schütteln mit Äther geht das $Fe(CNS)_3$ mit derselben roten Farbe, die es in Wasser besitzt, in den Äther über. Die Verteilung erfolgt etwa im Konzentrationsverhältnis 7 : 1 zwischen Äther und Wasser.

In starker Rhodankaliumlösung findet eine weitere Komplexbildung statt nach der Gleichung:

$$Fe(CNS)_3 + 3\ CNS' \rightleftarrows [Fe(CNS)_6]'''$$ [1])

ganz analog dem Ferricyankalium: $[Fe(CN)_6]K_3$. Das komplexe Salz ist in Äther unlöslich. Es rührt daher die rote Färbung von der Bildung des $Fe(CNS)_3$ her.

Diese Reaktion ist äußerst empfindlich, jedoch nicht immer zuverlässig. Enthält die Lösung viel Alkaliacetat, so ist die Färbung nicht zu erkennen. Auch bei Anwesenheit organischer Oxyverbindungen, wie Tartration usw., tritt die Reaktion in neutraler Lösung nicht auf, weil diese dann zu wenig Ferriionen enthält. Wohl aber beim Ansäuren mit Salzsäure. Bei Anwesenheit von Mercurichlorid verschwindet die rote Farbe ganz, indem das Mercurichlorid sich mit dem Ferrirhodanid umsetzt unter Bildung eines farblosen löslichen Quecksilberdoppelsalzes, in welchem das Rhodan wie das Chlor nicht ionogen gebunden ist:

$$2\ Fe(CNS)_3 + 6\ HgCl_2 \rightleftarrows 2\ Fe''' + 6\ Cl' + 3\ [Hg(CNS)_2,\ HgCl_2]$$

Ebenso wird die rote Farbe des Ferrirhodanids durch salpetrige Säure zerstört; auch bei Gegenwart von Phosphorsäure und Fluorion in genügender Menge, in letzterem Falle wegen der Bildung des komplexen Eisenkryolithions FeF_6''', bleibt sie aus.

8. **Ferrocyankalium** $[Fe(CN)_6K_4]$ erzeugt in neutralen oder sauren Ferrisalzlösungen eine intensiv blaue Fällung von Berlinerblau:

$$3\ [Fe^{II}(CN)_6]'''' + 4\ Fe''' \rightarrow [Fe^{II}(CN)_6]_3Fe_4^{III}$$

---

[1]) $[Fe(CNS)_6]K_3 + 4\ H_2O$. Vgl. Rosenheim, Zeitschr. für anorg. Ch. (1901), Bd. XXVII, 298.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Das Berlinerblau, das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Oxalsäure mit blauer Farbe (blaue Tinte). In konzentrierter Salzsäure ist es ebenfalls löslich, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Das Berlinerblau, als Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, verhält sich wie andere Ferrisalze gegen Alkalihydroxyde; es bildet Ferrihydroxyd und das Alkalisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure:

$$[Fe^{II}(CN)_6]_3Fe_4^{III} + 12\ OH' \rightarrow 4\ Fe(OH)_3 + 3\ [Fe^{II}(CN)_6]''''$$

Außer dem unlöslichen Berlinerblau existiert noch ein lösliches Berlinerblau, das erhalten wird, indem man Ferrisalz zu überschüssigem Ferrocyankalium hinzufügt:

$$K^{\cdot} + [Fe^{II}(CN)_6]'''' + Fe''' \rightarrow [Fe^{II}(CN)_6]Fe^{III}\ (\text{—}K)$$

Neben dem normalen Berlinerblau wird unter diesen Umständen reichlich alkalihaltiges Eisencyanid gebildet. Die Ionisation des Alkalis im Niederschlag bedingt dann eine positive Aufladung des letzteren, die zur kolloidalen Zerteilung ausreicht.

Dasselbe Salz wird ebenfalls erhalten, wenn man ein Ferrosalz zu überschüssigem Ferricyankalium setzt:

$$[Fe^{III}(CN)_6]''' + Fe'' \rightarrow [Fe^{II}(CN)_6]Fe^{III\cdot}$$

Dieser Körper ist in Wasser kolloidal gelöst und kann durch Zusatz von neutralen Alkalisalzen ausgefällt („ausgesalzt") werden. Zu diesem Zweck versetzt man die Lösung mit viel Alkalichlorid, -nitrat oder -sulfat, worauf der ausfallende Niederschlag filtriert werden kann. Die tiefblaue Färbung des Berlinerblau und Turnbullsblau ist bedingt durch das Vorkommen von Eisenatomen verschiedener Wertigkeit im Molekül, die miteinander in einem Oxydationsgleichgewicht stehen nach der Gleichung:

$$Fe''' + [Fe^{II}(CN)_6]'''' \rightleftarrows Fe'' + [Fe^{III}(CN)_6]'''$$

9. **Ferricyankalium** $[Fe(CN)_6]K_3$ erzeugt in Ferrisalzlösungen keine Fällung, nur eine braune Färbung (Unterschied von Ferrosalzen).

$$[Fe^{III}(CN)_6]''' + Fe''' \rightleftarrows [Fe^{III}(CN)_6]Fe^{III}$$

10. **Schwefelammonium** erzeugt eine schwarze Fällung von Ferrisulfid:

$$2\ Fe''' + 3\ HS' + 3\ NH_3 \rightarrow 3\ NH_4^{\cdot} + Fe_2S_3\ ^{1})$$

leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

---

[1]) Vgl. H. N. Stokes, Am. Soc. **29**, 304 (1907) und V. Rodt, Z. angew. Ch. **21**, 422 (1916).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Ferrisulfid wird allmählich in der Kälte, momentan bei 100° durch Wasser hydrolytisch zersetzt:

$$Fe_2S_3 + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S$$

daher färben sich feuchte Niederschläge auf dem Filter nach einigen Stunden braun.

11. Schwefelwasserstoff in saurer Lösung reduziert Ferrisalze zu Ferrosalzen unter Ausscheidung von Schwefel:

$$2\,Fe''' + H_2S \rightarrow 2\,Fe'' + 2\,H' + S$$

Außer durch Schwefelwasserstoff werden die Ferrisalze, wie bereits in der Einleitung erwähnt (S. 6), zu Ferrosalzen reduziert durch: naszierenden Wasserstoff (Zink und eine Säure), Zinnchlorür, schweflige Säure, Jodwasserstoff u. a. m.

12. Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) färbt neutrale Ferrisalze violettrot, die Farbe verschwindet aber rasch und die Lösung enthält dann Ferrosalz und Natriumtetrathionat:

$$2\,S_2O_3'' + 2\,Fe''' \rightarrow 2\,Fe'' + S_4O_6''$$

Die Zusammensetzung des rotvioletten Körpers, der anfänglich entsteht, ist nicht bekannt; vielleicht bildet sich das Ferrithiosulfat.

Wie wir gesehen haben, existieren eine Menge Eisenverbindungen, welche das Eisen als komplexes Ion enthalten, so daß es durch die gewöhnlichen Reagentien nicht erkannt werden kann. Es gehören hieher die komplexen Verbindungen organischer Oxyverbindungen sowie die Ferro- und Ferricyanverbindungen.

Handelt es sich darum, in diesen Körpern die Anwesenheit des Eisens zu konstatieren, so verfährt man verschieden, je nachdem organische Oxyverbindungen zugegen sind oder das Eisen als Ferro- oder Ferricyanverbindung vorliegt.

Bei Anwesenheit organischer Substanzen wird das Eisen als Sulfid mittels Schwefelammonium gefällt, oder man zerstört die organischen Substanzen durch Glühen, wobei metallisches Eisen und Kohle erhalten werden. Durch Behandlung des Glühprodukts mit Säuren geht das Eisen in Lösung und wird durch Filtration von der Kohle getrennt.

Bei Anwesenheit von Ferro- oder Ferricyanverbindungen läßt sich das Eisen nicht einmal mit Schwefelammonium abscheiden; wir müssen die Verbindung vollständig zerstören, bevor es gelingt, das Eisen nach den üblichen Methoden nachzuweisen.

Dies geschieht: *a*) durch Glühen, *b*) durch Schmelzen mit Pottasche oder Soda, oder *c*) durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

a) Zerstörung durch Glühen.

Die Ferrocyanverbindungen zerfallen unter Stickstoffentwicklung in Cyankalium und Eisenkarbid:

$$[Fe(CN)_6]K_4 \rightarrow 4\,KCN + FeC_2 + N_2$$

Die Ferricyanverbindungen hinterlassen ebenfalls Cyankalium und Eisenkarbid, entwickeln aber außer Stickstoff noch Dicyan:

$$2\,[Fe(CN)_6]K_3 \rightarrow 6\,KCN + 2\,FeC_2 + (CN)_2 + 2\,N_2$$

Man behandelt den Glührückstand zunächst mit Wasser, wodurch das Cyankalium in Lösung geht, unter Hinterlassung des Eisenkarbids, das nach der Filtration mit Salzsäure behandelt wird. Es löst sich unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen und Abscheidung von Kohlenstoff zu Ferrochlorid.

Obige Zersetzungen kann man sich wie folgt vorstellen:

Beim Erhitzen des Ferrocyankaliums zerfällt dieses zunächst in Cyankalium und Ferrocyanid und letzteres durch weiteres Erhitzen in Stickstoff und Eisenkarbid:

$$[Fe(CN)_6]K_4 \rightarrow 4\,KCN + Fe(CN)_2$$
$$Fe(CN)_2 \rightarrow FeC_2 + N_2$$

Das Ferricyankalium zerfällt in Cyankalium und das ganz unbeständige Ferricyanid, welches unter Abspaltung von Cyan in Ferrocyanid übergeht, um beim weiteren Erhitzen in Eisenkarbid und Stickstoff zersetzt zu werden:

$$[Fe(CN)_6]K_3 \rightarrow 3\,KCN + Fe(CN)_3$$
$$2\,Fe(CN)_3 \rightarrow 2\,Fe(CN)_2 + (CN)_2$$
$$Fe(CN)_2 \rightarrow FeC_2 + N_2$$

b) Zerstörung durch Schmelzen mit Pottasche.

Man mischt die Substanz mit der gleichen Menge Pottasche und erhitzt im Porzellantiegel bis zum ruhigen Schmelzen. Hiebei erhält man ein Gemisch von wasserlöslichem Kaliumcyanid und Kaliumcyanat neben metallischem Eisen:

$$[Fe(CN)_6]K_4 + K_2CO_3 \rightarrow 5\,KCN + KCNO + CO_2 + Fe$$

Beim Zusammenschmelzen der feuchten Salze tritt stets Ammoniakgeruch auf.

Man laugt die Schmelze mit Wasser aus und löst das zurückbleibende Eisen in Salzsäure.

c) Zerstörung durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure werden nicht nur die Ferro- und Ferriverbindungen zersetzt, sondern alle komplexen Cyanverbindungen. Hiebei gehen die vorhandenen Metalle in Sulfate, der Stickstoff des Cyans in Ammoniumsulfat über, während der Kohlenstoff des Cyans als Kohlenoxyd entweicht:

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

$$2\,[Fe(CN)_6]K_3 + 12\,H_2SO_4 + 12\,H_2O \rightarrow 3\,K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 6\,(NH_4)_2SO_4 + 12\,CO$$

Das Abrauchen führt man in einem schräg liegenden Platintiegel oder Porzellantiegel aus, indem man nur den Deckel erhitzt, und zwar so lange, als noch Schwefelsäuredämpfe entweichen. Den Rückstand, der aus Alkalisulfat und Ferro- oder Ferrisulfat, im wasserfreien Zustande, besteht, behandelt man mit etwas konzentrierter Salzsäure, erwärmt und fügt nach und nach Wasser hinzu. Auf diese Weise bringt man die Sulfate leicht in Lösung, was durch Wasser allein nur sehr schwer gelingt.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird, bei schwacher Sättigung, in der Oxydationsflamme in der Hitze gelb, in der Kälte farblos und in der Reduktionsflamme schwach grünlich. Bei starker Sättigung wird die Perle in der Oxydationsflamme in der Hitze braun, in der Kälte gelb und in der Reduktionsflamme flaschengrün.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, hinterlassen alle Eisenverbindungen graue Flitter von metallischem Eisen, die man meistens nicht sieht, aber leicht mittels eines Magneten von der Kohle trennen kann. Viel eleganter und sicherer führt man diese Probe am Kohlensodastäbchen aus (S. 44).

Uran U. At.-Gew. = 238·2.

Ordnungszahl 92; Dichte 18·7; Atomvolumen 12·7; Schmelzpunkt über 1300° C; Wertigkeit 3, 4 und 6; $E_h\,U^{\cdots\cdot}/UO_2^{\cdot\cdot} = 0{\cdot}49$.

Vorkommen: Das wichtigste Vorkommnis ist das Uranpecherz U_3O_8, dem stets Blei, Eisen, Wismut und seltene Erden in Mengen von 20—30% beigement sind. Ferner findet sich das Uran in einigen seltenen Mineralien, wie Kupferuranglimmer (Torbernit) $(UO_2)_2CuP_2O_8 + 8\,H_2O$, tetragonal; Kalkuranglimmer (Autunit) $(UO_2)_2CaP_2O_8 + 8\,H_2O$, tetragonal; Uranocirit

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$(UO_2)_2\ BaP_2O_8 + 8\,H_2O$; Samarskit (ein Niobat von Eisen, Yttrium, Cer und Erbium mit wechselnden Uranmengen), Liebigit $U(CO_3)_2,\ 2\,CaCO_3 + 10\,H_2O$, Cleveït[1]) und Carnotit.[2])

Reines Uranmetall ist weiß und duktil. Gelbe Farbe zeigt einen Gehalt von Nitrid an. In feiner Verteilung verbrennt das Metall an der Luft unter Funkensprühen, in gediegenem Zustand oxydiert es sich beim Erhitzen an der Luft, unter Erglühen, wobei U_3O_8 gebildet wird.

Man kennt die einfachen Oxyde UO_2 und UO_3. U_3O_8 ist nach den Ionen, die es bei der Auflösung in Säuren bildet, aufzufassen als $2\,UO_3 + UO_2$ oder $(UO_4)_2U$. UO_3 erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ als gelbes Pulver. Es ist ein Säureanhydrid, das mit Metalloxyden Uranate bildet. Über 300° C gibt UO_3 Sauerstoff ab und geht in U_3O_8 über. Oberhalb 560° C setzt dann eine weitere Dissoziation ein, welche über das Zwischenoxyd U_2O_5 [3]) zu UO_2 führt. Zur vollständigen Überführung in UO_2 erhitzt man bei heller Glut im Wasserstoffstrom. Ein Stickstoffgehalt des ursprünglichen Oxyds vermag diese Reduktion außerordentlich stark zu hemmen.

Dem UO_2 entspricht das in grünen Nadeln sublimierbare, äußerst hygroskopische Chlorid UCl_4. Beigemischtes UCl_5 kann, wie schon Roscoe gezeigt hat, durch Sublimation bei 235° C entfernt werden, so daß UCl_4 leicht rein gewonnen werden kann. Die wässerige Lösung von UCl_4 reagiert infolge von Hydrolyse sauer und enthält die grünen $U^{\cdots\cdot}$-Ionen, die leicht zu gelben Uranylionen oxydiert werden:

$$U^{\cdots\cdot} + H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow UO_2^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot}$$

Die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff ist mit derjenigen von Ferrosalzen vergleichbar. Mit Alkalien und Ammoniak bildet $U^{\cdots\cdot}$-Ion hellgrünes gallertiges Hydroxyd. Ammonsulfid erzeugt infolge weitgehender Hydrolyse ebenfalls Hydroxyd, das in Alkalitartraten unter Komplexbildung löslich ist. Mit HPO_4-Ion fällt dagegen $U(HPO_4)_2$.

Bei sehr energischer Reduktion, z. B. durch Elektrolyse mit blanker Bleikathode kann Uran(4)chlorid zu rotem Uran(3)chlorid reduziert werden.[4]) Die Lösung ist indessen äußerst unbeständig; sie oxydiert sich sehr rasch zu grünem Uran(4)salz, indem sie, wie ein unedles Metall, das Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. In der Analyse treffen wir daher die $U^{\cdots}$-Ionen nicht an.

---

[1]) Cleveït ist ein Pecherz mit einem Gehalt an Y, Er, Ce und Th, Helium und Argon.

[2]) Vgl. Vanadin.

[3]) Vgl. R. Schwarz, Diss. Zürich, E. T. H. (1919), S. 48.

[4]) A. Rosenheim und H. Loebel, Z. anorg. Ch., 57, 234 (1908).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Beim Auflösen von UO_3 in Säuren bilden sich die wichtigsten Ionen des Urans, die gelben Uranylionen $UO_2^{\cdot\cdot}$, die sechswertiges Uran enthalten:

$$UO_3 + 2\,H^{\cdot} \rightarrow H_2O + UO_2^{\cdot\cdot}$$

Das dunkelgrüne $U_3O_8 = 2\,UO_3,\ UO_2$ löst sich bei Luftabschluß in starken Säuren wie folgt:

$$2\,UO_3,\ UO_2 + 8\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,UO_2^{\cdot\cdot} + U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O$$

Oxydationsmittel, wie Chlor, Brom und konzentrierte Salpetersäure führen das grüne $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion leicht in gelbes Uranylion über:

$$U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Cl_2 + 2\,H_2O \rightarrow UO_2^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' + 4\,H^{\cdot}$$

$UO_2^{\cdot\cdot}$-Ion bildet wie das Kation eines Schwermetalls ein schwerlösliches Sulfid. In alkalischem Milieu zeigt sich sonst der saure Charakter des Ions in der Bildung von Uranaten. Charakteristisch ist die Komplexsalzbildung mit Karbonation.

Reaktionen der Uranylverbindungen auf nassem Wege.

1. **Kaliumhydroxyd** fällt amorphes gelbes Kaliumuranat. Die Reaktion verläuft in drei Phasen:

Zunächst entsteht das Uranylhydroxyd:

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightarrow UO_2(OH)_2,$$

das sofort Wasser abspaltet und in Diuransäure übergeht:

$$2\,UO_2(OH)_2 \rightarrow H_2O + H_2U_2O_7$$

Durch weiteren Zusatz von Kalilauge wird der Niederschlag in Kaliumdiuranat übergeführt:

$$H_2U_2O_7 + 2\,K^{\cdot} + 2\,OH' \rightarrow K_2U_2O_7 + 2\,H_2O,$$

das bei vorsichtiger Neutralisation in der Wärme kristallisiert und sehr leicht filtrierbar erhalten werden kann. Im gallertigen Zustand ist der Niederschlag dagegen sehr schlecht filtrierbar. Dasselbe gilt auch von den der Fällung mit Ammoniak.

2. **Ammoniak** fällt in analoger Weise gelbes Ammoniumdiuranat,

$$2\,UO_2^{\cdot\cdot} + 2\,NH_3 + 4\,OH' \rightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + H_2O$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

3. **Ammoniumkarbonat** löst die Alkaliuranate unter Bildung eines komplexen Uranylkarbonates auf; z. B.

$$(NH_4)_2U_2O_7 + 6\,CO_3'' + H_2O \rightleftarrows 2\,UO_2(CO_3)_3'''' + 2\,NH_3 + 4\,OH'$$

Die Reaktion ist umkehrbar. Ein Überschuß von Lauge fällt das Uran wieder als Alkalidiuranat aus. Durch längeres Kochen entweicht Ammonkarbonat, wobei Ammoniumdiuranat wieder ausfällt.

Die Alkaliuranate lösen sich auch in Natriumkarbonat und besser noch wegen der geringeren Alkalität in einer Lösung von Alkalibikarbonat.

Ebenso verhindern Alkalitartrate und Zitrate usw. wie bei Eisen, Aluminium und Chrom die Fällung mit Hydroxylion infolge der Bildung komplexer Salze.

4. **Bariumkarbonat** fällt in der Kälte alles Uran als Uranylbariumkarbonat aus[1]):

$$UO_2'' + 3\,BaCO_3 \rightarrow Ba'' + [UO_2(CO_3)_3]Ba_2$$

5. **Schwefelammonium** fällt braunes Uranylsulfid:

$$UO_2'' + HS' + NH_3 \rightarrow UO_2S + NH_4^+$$

löslich in verdünnten Säuren und in Ammonkarbonat:

Schwefelammonium fällt daher aus Uranylsalzlösungen bei Gegenwart von Ammonkarbonat kein Uranylsulfid.

6. **Natriumphosphat** fällt gelblichweißes Uranylphosphat:

$$HPO_4'' + UO_2'' \rightarrow PO_4\langle{}^{UO_2}_{H}$$

Bei Gegenwart von Ammonacetat fällt Uranylammoniumphosphat:

$$PO_4\langle{}^{UO_2}_{H} + \begin{matrix}CH_3\\|\\CO_2'\end{matrix} + NH_4^+ \rightleftarrows PO_4\langle{}^{UO_2}_{NH_4} + \begin{matrix}CH_3\\|\\CO_2H\end{matrix}$$

Beide Niederschläge sind in Essigsäure unlöslich, löslich dagegen in Mineralsäuren.

7. **Ferrocyankalium** $[Fe(CN)_6]K_4$ erzeugt einen braunen Niederschlag, in sehr verdünnten Lösungen eine braunrote Färbung:

$$Fe(CN)_6'''' + 2\,K^+ + UO_2'' \rightarrow Fe(CN)_6\langle{}^{UO_2}_{K_2}$$

---

[1]) Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist die Abscheidung des Urans nicht quantitativ.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Bei Verwendung eines Überschusses von Uranylsalz nähert sich der Niederschlag der Zusammensetzung $Fe(CN)_6(UO_2)_2$, ohne jedoch ganz frei von Kalium zu werden.

Durch Kalilauge wird der braunrote Niederschlag gelb, unter Bildung von Kaliumuranat:

$$[Fe(CN)_6](UO_2)_2 + 2\,K^{\cdot} + 6\,OH' \rightarrow [Fe(CN)_6]'''' + 3\,H_2O + K_2U_2O_7$$

(Unterschied von Kupferferrocyanid und Molybdänferrocyanid).

8. **Unedle Metalle** (Zn, Cd) reduzieren Uranylsalze in saurer Lösung vollständig zu grünem Uranosalz:

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} + Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O + U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- und Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme gelb, in der Reduktionsflamme grün gefärbt.

Titan Ti. At.-Gew. = 47·90.

Ordnungszahl 22; Dichte 4·87; Atomvolumen 11; Schmelzpunkt über 1800° C; Wertigkeit 2, 3 und 4. $E_h\,Ti^{\cdot\cdot}/T^{\cdot\cdot\cdot} =$ ca. —0·37; $E_h\,Ti^{\cdot\cdot\cdot}/Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot} = 0{\cdot}06$.

Vorkommen. Das Titan kommt in der Natur am häufigsten als Titandioxyd vor, und zwar als Rutil (tetragonal), Anatas (tetragonal) und Brookit (rhombisch). Ferner findet es sich in den Mineralien: Perowskit (TiO_3Ca), Titanit oder Sphen ($CaSiTiO_5$) und als Ilmenit ($FeTiO_3$) in vielen kristallinischen Gesteinen.

Das metallische Titan ist ein graues, dem Eisen ähnliches Metall, das, an der Luft erhitzt, mit starkem Glanz zu weißem Titanoxyd verbrennt. Es sind folgende Oxyde des Titans bekannt:

$$Ti_2O_2,\ Ti_2O_3,\ TiO_2,\ TiO_3$$

Die Oxyde Ti_2O_2 und Ti_2O_3 bilden Salze, welche violett gefärbt sind. Die Ti(2)salze sind in wässeriger Lösung äußerst unbeständig[1]; aber auch die Ti(3)salze oxydieren sich noch sehr rasch an der Luft zu Ti(4)salzen. Das wichtigste Oxyd ist das Titandioxyd, welches bald die Rolle eines Basen-, bald die eines Säureanhydrids spielt. Das in der Natur vorkommende Titandioxyd (Rutil usw.) ist in keiner Säure löslich. Um es in Lösung zu bringen, schmilzt man es mit Kaliumpyrosulfat, wobei es in Titansulfat verwandelt wird:

$$TiO_2 + 2\,K_2S_2O_7 \rightarrow Ti(SO_4)_2 + 2\,K_2SO_4$$

Die Schmelze löst sich langsam in kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser auf.

[1]) G. S. Forbes und L. P. Hall, J. Amer. Ch. Soc. 46, 385 (1924).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Titansulfat oder eine Auflösung von Titanhydrat in Salzsäure.

1. **Kalilauge** fällt in der Kälte weiße, gallertartige Orthotitansäure:

$$Ti^{\cdots\cdot} + 4\,OH' \rightarrow Ti(OH)_4$$

fast unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Mineralsäuren.

Geschieht die Fällung durch Kalilauge in der Hitze, so fällt das Titan als Metatitansäure, $Ti\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix}$ aus:

$$Ti^{\cdots\cdot} + 4\,OH' \rightarrow H_2O + TiO(OH)_2,$$

die sich in verdünnten Säuren sehr schwer löst. Durch lange Digestion mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure geht sie allmählich in Lösung. Durch Glühen der beiden Titansäuren erhält man das Anhydrid TiO_2, das in konzentrierter Salzsäure nur wenig löslich ist, dagegen leicht in heißer, konzentrierter Schwefelsäure.

2. **Ammoniak, Ammonsulfid** und **Bariumkarbonat** fällen in der Kälte, wie Kalilauge, in Säuren leicht lösliche Orthotitansäure, in der Wärme schwer lösliche Metatitansäure:

3. **Alkaliacetate** fällen bei Siedehitze das Titan quantitativ als Metatitansäure:

$$Ti^{\cdots\cdot} + 4\,CH_3CO_2' + 3\,H_2O \rightarrow 4\,CH_3CO_2H + TiO(OH)_2$$

Wenn eine schwefelsaure oder salzsaure Lösung vorliegt, so neutralisiert man vorsichtig mit Soda bis zum Auftreten einer geringen Trübung. Hierauf säuert man stark mit 2 n Essigsäure an, verdünnt so weit, daß 0·1 *g* Titan in mindestens 300 *ccm* enthalten sind, und erhitzt eine halbe Stunde zum Sieden, wodurch das Titat quantitativ als Metatitansäure gefällt wird. Ein Zusatz von Kaliumsulfat begünstigt die Fällung.

Wenn die Metalle als Oxyde vorliegen, so schließt man durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat im Platintiegel auf. Die Schmelze löst man in kaltem Wasser[1]) und verfährt weiter wie eben angegeben. Die Trennung von den dreiwertigen Metallen ist nahezu quantitativ. Wenn größere Mengen Ferrieisen zugegen sind, empfiehlt es sich, mit schwefliger Säure auf die Ferrostufe zu reduzieren. Die Wahrscheinlichkeit, daß etwas Eisen mit in den Niederschlag geht, ist dann viel geringer.

[1]) Leitet man einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, um sie in stetiger Bewegung zu halten, so erfolgt die Lösung der Schmelze ungleich rascher.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Tabelle I. Trennung von Eisen, Aluminium, Chrom und Uran.

Es sei eine Lösung der Chloride vorhanden. Man versetzt die Lösung in einer Porzellanschale mit Natron- oder Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion, erhitzt zum Kochen, verdünnt mit heißem Wasser, setzt das Kochen 2—3 Minuten fort und filtriert heiß:

Niederschlag.	Lösung.

Der Niederschlag enthält: $Fe(OH)_3$ — $Cr(OH)_3$ — $Na_2U_2O_7$.

Man wäscht viermal mit heißem Wasser und löst dann in möglichst wenig Salzsäure, versetzt mit überschüssigem Ammonkarbonat, erwärmt bis zum beginnenden Sieden und filtriert.

Niederschlag.	Lösung.

Der Niederschlag enthält nun $Fe(OH)_3$ und $Cr(OH)_3$.

Prüfung auf Eisen: Man löst eine kleine Probe des Niederschlages in einigen Tropfen Salzsäure, verdünnt mit Wasser und fügt einen Tropfen Ferrocyankalium hinzu; eine dunkelblaue Fällung von Berlinerblau zeigt die Anwesenheit des **Eisens** an.

Prüfung auf Chrom: Man mischt eine zweite Probe des Niederschlages mit etwas Soda und Salpeter, bringt den Brei in eine Platinspirale und schmilzt in dem oberen Oxydationsraum der nicht leuchtenden Gasflamme. Nach dem Erkalten zerdrückt man die Schmelze auf einem Porzellanteller mit einem Glasstab, löst in Wasser, säuert mit Essigsäure an und fügt einen Tropfen Silbernitrat hinzu; eine rote Fällung von Silberchromat zeigt die Anwesenheit des Chroms an.

Die Lösung enthält:

$[UO_2\ (CO_3)_3]\ (NH_4)_4$

Man säuert mit Salzsäure an und fügt Ferrocyankalium hinzu; eine braune Fällung oder Färbung zeigt Uran an.

Die Lösung enthält AlO_2Na.

Man versetzt tropfenweise mit Salzsäure, wobei die Lösung, sobald genug Salzsäure hinzugefügt worden ist, sich trübt, indem Aluminiumhydroxyd gefällt wird.

$$AlO_2' + H^{\cdot} + H_2O \rightarrow Al(OH)_3$$

Man fährt fort mit dem Zusatz der Salzsäure, bis der Niederschlag sich löst. Zu der klar gewordenen Lösung setzt man Ammoniak, kocht und filtriert das nun gefällte Aluminiumhydroxyd (weiße, gallertartige Fällung) ab, wäscht gehörig aus und erhitzt eine kleine Probe mit Kobaltnitrat wie auf S. 121 angegeben. Thénardsblau zeigt die Gegenwart von **Aluminium** an.

Die so erhaltene körnige Metatitansäure läßt sich leicht filtrieren, solange die Lösung etwas freie Säure enthält. Beim Auswaschen mit reinem Wasser erhält man stets ein trübes Filtrat, daher muß dem Waschwasser immer etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt werden.

Bei der Abscheidung der Titansäure in der soeben geschilderten Weise beobachtet man am Boden des Gefäßes schillernde Farben, die sehr charakteristisch für Titansäure sind.

Anwesenheit von Weinsäure, Zitronensäure und anderen organischen Oxyverbindungen verhindert die oben erwähnten Reaktionen. Man muß in diesem Falle die organische Substanz entweder durch Glühen oder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (siehe S. 118 und 166) zerstören, das Titandioxyd in Schwefelsäure lösen und dann nach einer der obigen Methoden abscheiden.

4. **Ferrocyankalium** erzeugt aus schwach sauren Lösungen eine braune Fällung.

5. **Tannin** erzeugt eine voluminöse, bräunliche Fällung, die bald orangefarben wird.

6. **Natriumthiosulfat** fällt in der Hitze alles Titan als körnige Metatitansäure:

$$Ti^{\cdots\cdot} + 2\,S_2O_3'' + 3\,H_2O \rightarrow 2\,S + 2\,H_2SO_3 + TiO(OH)_2$$

7. **Natriumphosphat** fällt basisches Titanphosphat:

$$Ti^{\cdots\cdot} + HPO_4'' + H_2O \rightleftarrows PO_4TiOH + 2\,H^{\cdot}$$

löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

8. **Wasserstoffperoxyd.** Versetzt man eine neutrale oder schwachsaure Lösung von Titansulfat mit Wasserstoffperoxyd, so färbt sie sich orangerot, und im Falle nur wenig Titan anwesend ist, hellgelb. Diese Reaktion, die auf der Bildung von TiO_3 beruht, ist sehr empfindlich und eignet sich vortrefflich, um Spuren von Titan in Gesteinen nachzuweisen.[1]) Vanadinsäure verhält sich Wasserstoffperoxyd gegenüber ähnlich wie Titandioxyd.

Versetzt man eine Titansulfatlösung mit einem großen Überschuß von Wasserstoffperoxyd und versetzt mit Kalilauge, so entsteht eine Fällung, die sich in einem großen Überschuß von Kalilauge mit gelblicher Farbe löst. Die so erhaltene Lösung bleibt längere Zeit klar, aber nach und nach scheidet sich ein lebhaft gelb gefärbter Niederschlag von der Zusammensetzung $Ti(OH)_6$ ab.[2])

---

[1]) Nach Al. Lehner lassen sich noch $^5/_{1000}$ *mg* TiO_2 mit Wasserstoffperoxyd nachweisen.

[2]) A. Classen, B. 21 (1888), S. 371.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Schmelzt man nach J. H. Walton jr.[1]) eine Titanverbindung im Nickeltiegel mit Natriumperoxyd (Na_2O_2), so geht beim Behandeln der Schmelze mit Wasser Titan in Lösung. Säuert man diese Lösung stark mit Schwefelsäure an, so tritt die orangerote Farbe der Pertitansäure deutlich auf. War gleichzeitig Eisen in der Substanz, so bleibt dieses beim Behandeln der Schmelze mit Wasser im Rückstand, während das Titan in Lösung geht.

9. Unedle Metalle (Zn, Cd, Sn) erzeugen in mineralsaurer Lösung eine violette Farbe, herrührend von dreiwertigem Titan, z. B.:

$$2\,Ti'''' + Zn \rightarrow 2\,Ti''' + Zn''$$

Durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure werden die vierwertigen Titanverbindungen nicht reduziert, wohl aber teilweise durch Hydrosulfit.

10. Natriumhydrosulfit. In schwachsaurer Lösung erzeugt $Na_2S_2O_4$ eine rotviolette Färbung, die nach O. Brunck nahezu so empfindlich ist, wie die Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd.

11. Das Fluorid wird durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen quantitativ in Dioxyd verwandelt (Unterschied von Kieselsäure):

$$TiF_4 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 4\,HF + 2\,SO_3 + TiO_2$$

Reaktionen auf trockenem Wege.

Titanverbindungen färben die Borax- oder Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme nicht; nach längerem Erhitzen in der Reduktionsflamme erscheint die noch heiße Perle gelb und wird beim Erkalten violett. Durch Zusatz von etwas Zinn tritt die violette Färbung rascher auf. Zusatz von Eisen erzeugt eine braune bis rote Perle.

Durch Schmelzen der Titansäure mit Natriumkarbonat erhält man Natriummetatitanat, das in kaltem Wasser nicht löslich ist, dagegen leicht in Säuren. Durch heißes Wasser wird das Natriumsalz zersetzt, unter Abspaltung von Metatitansäure, die in verdünnten Säuren sehr schwer löslich ist.

Mangan Mn. At.-Gew. = 54·93.

Ordnungszahl 25; Dichte 7·3; Atomvolumen 7·5; Schmelzpunkt 1250° C; Wertigkeit 2, 3, 4, 6 und 7; $E_h\,Mn/Mn'' = 1·0$.

Vorkommen. Die wichtigsten Manganmineralien sind:

[1]) Ch. Ztg. Rep. 1907, S. 329.

Pyrolusit (Braunstein) (MnO_2), rhombisch. Polianit (MnO_2), tetragonal kristallisierendes Mangandioxyd, isomorph dem Zinnstein und dem Rutil. — Braunit (Mn_2O_3), tetragonal. — Marcelin[1]) — Manganit $Mn{<}^{O}_{OH}$, rhombisch, isomorph dem Goethit und Diaspor. — Hausmannit (Mn_3O_4), tetragonal. — Manganspat ($MnCO_3$), hexagonal, isomorph dem Calcit etc.

Das Mangan ist ein steter Begleiter des Eisens; wir finden es daher in verschiedenen Mengen in fast allen Eisenerzen.

Es ist ein grauweißes Metall, das sich an feuchter Luft oxydiert und von verdünnten Säuren, sogar von der Essigsäure angegriffen wird, entsprechend dem sehr unedeln Charakter des Metalls.

Das Mangan bildet folgende Oxyde:

$$MnO,\ Mn_2O_3,\ Mn_3O_4,\ MnO_2,\ [MnO_3],\ Mn_2O_7,$$

von denen das MnO basische Eigenschaften besitzt.

MnO löst sich in Salzsäure zu farblosem Manganochlorid, $MnCl_2$. Die übrigen Oxyde des Mangans geben mit starker Salzsäure unbeständige grünbraune Lösungen, aus welchen beim Erwärmen so lange Chlor entwickelt wird, bis das Mangan auf die zweiwertige Stufe reduziert worden ist, z. B.

$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow 2\,H_2O + MnCl_2 + Cl_2$$

In analoger Weise wird bei der Auflösung von den höheren Manganoxyden in konzentrierter, warmer Schwefelsäure Sauerstoff entwickelt, bis alles Mangan auf die zweiwertige Stufe reduziert, als Manganosulfat vorliegt.

Sehr interessant ist das Verhalten der höheren Oxyde MnO_2, Mn_2O_3 und Mn_3O_4 zu kochender, verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure. Das MnO_2 wird gar nicht von der verdünnten Säure angegriffen, das Mn_2O_3 gibt die Hälfte seines Mangans an die Säure ab, während die andere Hälfte als braunes Mangandioxydhydrat $Mn{=}O{<}^{OH}_{OH}$ ungelöst zurückbleibt. Das Mn_3O_4 endlich gibt an die Säure $^2/_3$ seines Mangans ab und hinterläßt ebenfalls braunes Mangandioxydhydrat.

Es scheidet sich das $Mn{=}O{<}^{OH}_{OH}$ ganz so ab wie Kieselsäure aus einem Silikat auf Zusatz einer starken Säure:

[1]) Marcelin ist eine isomorphe Mischung von Braunit und Manganosilikat.

$$Si\begin{matrix}=O\\ \diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}Ca + 2\,HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + Si\begin{matrix}=O\\ \diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Das Mangandioxydhydrat verhält sich in der Tat in den meisten Fällen genau wie eine Säure; die Oxyde Mn_2O_3 und Mn_3O_4 verhalten sich wie Manganosalze dieser Säure und müssen daher als Manganite aufgefaßt werden.[1])

So ist das Mn_2O_3 als Manganomanganit: $Mn\begin{matrix}=O\\ \diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}Mn$ aufzufassen, also von ganz analoger Zusammensetzung wie das Manganokarbonat $C\begin{matrix}=O\\ \diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}Mn$ und Manganosilikat (Penwittit)

$$Si\begin{matrix}=O\\ \diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}Mn + 2\,H_2O.$$

Durch diese Auffassung ist es verständlich, daß Mn_2O_3 an verdünnte Salpetersäure die Hälfte seines Mangans abgibt, unter Abscheidung der manganigen Säure:

$$Mn\begin{matrix}=O\\ \diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}Mn + 2\,H^{\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + Mn\begin{matrix}=O\\ \diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

$$C\begin{matrix}=O\\ \diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}Mn + 2\,H^{\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + C\begin{matrix}=O\\ \diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}\;[H_2O + CO_2]$$

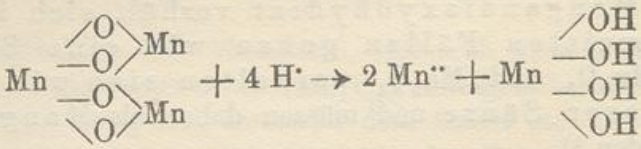
$$Si\begin{matrix}=O\\ \diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}Mn + 2\,H^{\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + Si\begin{matrix}=O\\ \diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

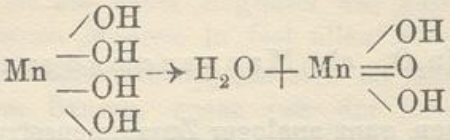
Das Mn_3O_4, welches an Salpetersäure $^2/_3$ seines Mangans abgibt, muß als Derivat der orthomanganigen Säure $Mn\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$ aufgefaßt werden: $Mn\begin{matrix}\diagup O\diagdown Mn\\ -O\\ -O\\ \diagdown O\diagup Mn\end{matrix}$

[1]) MnO_2 und Mn_2O_3 können auch die Rolle von Basenanhydriden spielen, indem sie mit Schwefelsäure Sulfate bilden, z. B. $Mn(SO_4)_2$, $Mn_2(SO_4)_3$ (Ch. Zentralbl. 1905, II, S. 1398). Beide Salze werden durch Wasser zersetzt unter Abscheidung von manganiger Säure und Manganomanganit; ebenso ist ein Kaliummangan- und ein Ammoniummanganalaun bekannt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Durch Behandeln mit Salpetersäure wird zunächst die unbeständige Orthosäure abgeschieden, welche unter Abspaltung von Wasser in die metamanganige Säure übergeht:

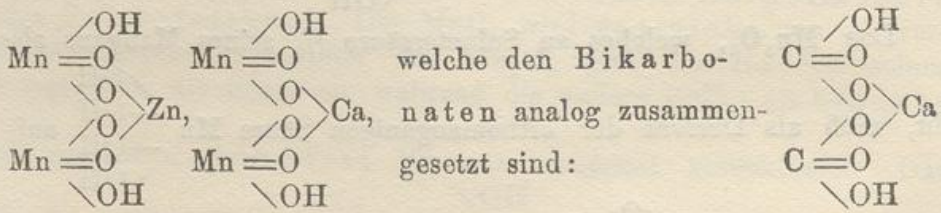




Das MnO_2 steht zum H_2MnO_3 in demselben Verhältnis, wie CO_2 zu H_2CO_3, wie SiO_2 zu H_2SiO_3 und wie SnO_2 zu H_2SnO_3; es verhält sich also das MnO_2 ganz wie ein Säureanhydrid, ist zudem isomorph dem Zinnstein (SnO_2), kristallisiert als Polianit (MnO_2), wie der Zinnstein, tetragonal.

Bei der Auflösung von MnO_2 in kalter, konzentrierter Salzsäure bildet sich zunächst $MnCl_4$, welches entsprechend dem allgemeinen Verhalten von vierwertigen Chloriden, keinen ausgesprochenen Salzcharakter mehr besitzt. In Äther ist das $MnCl_4$ mit grüner Farbe löslich.

Wenn in einer reinen Manganlösung durch alkalische Oxydation Mangan(4)hydrat gefällt wird, so enthält der Niederschlag stets wechselnde Mengen von Manganoion in der Form von Manganomanganiten. Enthält die Lösung aber einen Überschuß von Zink- oder Calciumion, so werden die Manganite dieser Metalle gebildet und der Niederschlag enthält alles Mangan in der vierwertigen Form, z. B. als:



welche den Bikarbonaten analog zusammengesetzt sind:

MnO_3 ist nicht isoliert worden, es sind aber grüne Salze, die Manganate R_2MnO_4, bekannt, die sich davon ableiten. Das Mn_2O_7, von welchem sich die Permanganate $RMnO_4$ ableiten, ist ein ausgesprochenes Säureanhydrid.

Beim Studium der Manganreaktionen werden wir zunächst die der Manganoverbindungen, dann die der Manganate und Permanganate betrachten.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

A. Die Manganosalze.

Die Manganosalze sind im kristallisierten Zustande sowie in Lösungen schwachrosa gefärbt, im wasserfreien Zustande meist weiß; nur das Sulfid ist gefärbt.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kali- oder Natronlauge fällt weißes Manganohydroxyd:

$$Mn^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightarrow Mn(OH)_2,$$

das an der Luft rasch braun wird unter Bildung von Manganomanganiten.

Zunächst wird ein Teil des Manganohydrats durch Luftsauerstoff zu manganiger Säure oxydiert:

$$Mn\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + O \rightarrow Mn\begin{matrix}OH\\=O\\OH\end{matrix}$$

welche, da sie mit der Base, Manganohydrat, in Berührung kommt, sofort mit derselben Salzbildung eingeht, unter Erzeugung von Manganiten:

$$Mn\begin{matrix}OH\\=O\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>\!Mn \rightarrow 2\,H_2O + Mn\begin{matrix}O\\=O\\O\end{matrix}\!\!>\!Mn$$

$$\text{oder } 2\,Mn\begin{matrix}OH\\=O\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>\!Mn \rightarrow 2\,H_2O + \begin{matrix}Mn\begin{matrix}OH\\=O\end{matrix}\\ \\Mn\begin{matrix}=O\\OH\end{matrix}\end{matrix}\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!Mn$$

Diese Oxydation verläuft an der Luft nur allmählich, momentan dagegen bei Gegenwart von Chlor, Brom, Hypochloriten, Wasserstoffperoxyd usw.

$$Mn\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2\,OH' + Cl_2 \rightarrow 2\,Cl' + H_2O + Mn\begin{matrix}OH\\=O\\OH\end{matrix}$$

$$Mn\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + OCl' \rightarrow Cl' + Mn\begin{matrix}OH\\=O\\OH\end{matrix}$$

$$Mn\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + Mn\begin{matrix}OH\\=O\\OH\end{matrix}$$

Manganomanganit kann im Sinne von

$$MnO_3Mn + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,H_2O + 2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot}$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

rotes Mangan(3)ion bilden. Der Vorgang wird begünstigt durch solche Anionen, welche zur Bildung komplexer Mangan(3)salze neigen. Besonders leicht löst sich der braune Niederschlag von Manganomanganit beim Erwärmen in starker Phosphorsäure unter Bildung einer violettroten Lösung von Manganiphosphat:

$$MnO_3Mn + 2\,H_3PO_4 \rightleftarrows 3\,H_2O + 2\,MnPO_4$$

In Flußsäure und starker Oxalsäure löst sich der Manganitniederschlag nach folgenden Gleichungen:

$$MnO_3Mn + 10\,F' + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Mn\begin{pmatrix}F_5\\H_2O\end{pmatrix}'' + H_2O$$

$$MnO_3Mn + 6\,H_2C_2O_4 \rightleftarrows 2\,Mn(C_2O_4)_3''' + 3\,H_2O + 6\,H^{\cdot}$$

2. Ammoniak fällt, wie bei Magnesium- und Ferrosalzen aus neutraler, ammonsalzfreier Lösung das Mangan nur unvollständig als weißes Hydrat:

$$Mn^{\cdot\cdot} + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 2\,NH_4^{\cdot}$$

Ist genügend Chlorammonium vorhanden, so erzeugt Ammoniak keine Fällung, weil dann die OH-Konzentration nicht ausreicht, um das $Mn(OH)_2$ zu fällen. In der schwach alkalischen Lösung kann sich aber unter Einfluß des Luftsauerstoffs langsam das sehr schwerlösliche Mangandioxydhydrat bilden, das sich in braunen Flocken ausscheidet. Die Anwesenheit von Ferri- und Aluminiumhydroxyd in der Lösung begünstigt die Abscheidung des Mangandioxydhydrates. Versetzt man nämlich eine Lösung von Ferri- und Manganochlorid mit genügend Chlorammonium und hierauf mit Ammoniak, so fällt nur das Eisen als rotbraunes Hydroxyd aus, während das Mangan in Lösung bleibt. Läßt man aber die Lösung *vor* der Filtration längere Zeit an der Luft stehen, so scheidet sich das Mangan nach und nach als manganige Säure aus und man wird, nach Filtration des Niederschlages, das Mangan vergeblich im Filtrat suchen. Hieraus ergibt sich die Regel zur Trennung des Mangans von Eisen etc.: Man versetzt die Lösung mit einem gehörigen Überschuß an Chlorammonium, erhitzt zum Sieden, um die Luft möglichst aus der Lösung zu vertreiben, und fällt sorgfältig mit Ammoniak, bis dieses ganz schwach vorwaltet, und *filtriert sofort*. Die Trennung ist nicht quantitativ, aber für qualitative Zwecke völlig ausreichend.

3. Alkalikarbonate fällen *weißes Manganokarbonat*:

$$Mn^{\cdot\cdot} + CO_3'' \rightarrow MnCO_3$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

das durch langes Kochen an der Luft zum Teil in manganige Säure übergeht:

$$MnCO_3 + H_2O + O \rightarrow CO_2 + H_2MnO_3$$

4. **Ammonkarbonat** fällt, auch bei Gegenwart von Ammonsalzen, weißes Karbonat (Unterschied von Magnesium).

5. **Bariumkarbonat** erzeugt in der Kälte keine Fällung, wohl aber in der Hitze.

6. **Natriumphosphat** fällt weißes, tertiäres Manganophosphat:

$$4\,HPO_4'' + 3\,Mn^{\cdot\cdot} \rightarrow 2\,H_2PO_4' + Mn_3(PO_4)_2$$

löslich in Mineralsäuren und Essigsäure.

Fügt man zu der siedenden Lösung dieses Niederschlages in Säure Ammoniak im Überschuß hinzu, so scheidet sich Manganoammoniumphosphat als blaßrosenrote Schuppen aus:

$$HPO_4'' + NH_3 + Mn^{\cdot\cdot} + 7\,H_2O \rightarrow Mn(NH_4)PO_4 \cdot 7\,H_2O$$

die in Wasser sehr schwer löslich sind.[1])

7. **Bleiperoxyd und konzentrierte Salpetersäure** (Crums Reaktion).[2]) Versetzt man eine Lösung, die nur Spuren von Mangan enthält, mit manganfreiem Bleiperoxyd und konzentrierter Salpetersäure, kocht und verdünnt mit Wasser, so erscheint, nach dem Absitzen des überschüssigen Bleiperoxyds die Flüssigkeit deutlich violettrot infolge der Bildung von Permangansäure:

$$2\,Mn^{\cdot\cdot} + 5\,PbO_2 + 4\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,MnO_4' + 5\,Pb^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O$$

Diese äußerst empfindliche Reaktion, nach welcher sich noch 0·005 *mg* Mangan nachweisen läßt, versagt bei Gegenwart von viel Salzsäure oder Chlorverbindungen, weil hierdurch das Permanganation reduziert wird:

$$MnO_4' + 8\,H^{\cdot} + 5\,Cl' \rightarrow 4\,H_2O + Mn^{\cdot\cdot} + \tfrac{5}{2}\,Cl_2$$

Bemerkung. Noch empfindlicher, aber nicht so typisch ist die Färbung, welche Mangan in ammoniakalischer Lösung mit Formoxim. H_2CNOH gibt. Unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes entsteht $Mn(ONCH_2)_3$ von enorm färbender Kraft. Durch kolorimetrischen Vergleich lassen sich in reinen Manganlösungen noch Bruchteile eines Milligramms im Liter gut bestimmen. Einzelheiten siehe bei C. Brenner, Diss. Zürich (1919).

---

[1]) Vgl. C. Brenner, Diss. Zürich 1919.
[2]) Ann. d. Ch. 198 (1879), S. 362.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

8. Natriumwismuthat oxydiert eine verdünnte schwefel- oder salpetersaure Manganosalzlösung schon in der Kälte zu Permanganat:

$$5\ BiO_3' + 2\ Mn'' + 14\ H^+ \rightarrow 2\ MnO_4' + 5\ Bi''' + 7\ H_2O$$

9. Ammoniumpersulfat.[1]) Erhitzt man eine schwach schwefel- oder salpetersaure Mangansalzlösung mit Ammoniumpersulfat, so fällt allmählich alles Mangan als manganige Säure aus:

$$Mn'' + S_2O_8'' + 3\ H_2O \rightarrow H_2MnO_3 + 2\ SO_4'' + 4\ H^+$$

Fügt man aber der Lösung eine Spur Silbernitrat zu und reichlich Schwefelsäure, so wird bei geringen Manganmengen alles Mangan zu Permangansäure oxydiert; die Lösung wird rot:[2])

$$Mn'' + \tfrac{5}{2}\ S_2O_8'' + 4\ H_2O \rightarrow MnO_4' + 5\ SO_4'' + 8\ H^+$$

Wird diese Oxydation in Gegenwart von starker Phosphorsäure ausgeführt, so löst sich die manganige Säure sofort unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von violettrotem Mangan(3)phosphat:

$$2\ H_2MnO_3 + 2\ H_3PO_4 \rightarrow {}^1/_2\ O_2 + 5\ H_2O + 2\ MnPO_4$$

10. Kaliumperjodat in schwach saurer bis neutraler Lösung oxydiert Manganosalze in der Wärme zu Permanganat, die Flüssigkeit wird violettrot:

$$2\ Mn'' + 5\ JO_4' + 3\ H_2O \rightarrow 2\ MnO_4' + 5\ JO_3' + 6\ H^+$$

In alkalischer Lösung entsteht hydratisches Mangandioxyd und Manganojodat.

11. Schwefelammonium erzeugt in Manganlösungen fleischfarbiges, wasserhaltiges Mangansulfid:

$$Mn'' + HS' + NH_3 \rightarrow MnS + NH_4^+$$

Durch Kochen mit einem großen Überschuß von Ammonsulfid und Ammoniak, bei Abwesenheit von Ammonsalzen, wird es in wasserärmeres grünes Mangansulfid verwandelt.

12. Cyankalium. Fügt man zu einer Manganosalzlösung Cyankalium, so entsteht ein bräunlicher Niederschlag, der sich im Überschuß von Cyankalium mit bräunlicher Farbe löst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen oder Erwärmen ein voluminöser grüner Niederschlag ab, bestehend aus: $[Mn(CN)_3]K$, der sich in noch mehr Cyankalium, unter Bildung von $[Mn(CN)_6]K_4$, zu einer gelben Flüssigkeit löst. Dieses Salz ist sehr unbeständig; es kann

[1]) Vgl. M. Marshall, Z. f. anal. Ch. 43 (1904), S. 418 und 655.

[2]) H. Lührig (Ch. Ztg. 1914, S. 781) benützt diese Reaktion, um geringe Manganmengen in Quellwässern zu bestimmen. Vgl. auch Ch. Ztg. 1913, S. 357, und Z. f. analyt. Ch. 1914, S. 591.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

nur bei Gegenwart von viel Cyankalium existieren. Verdünnt man die gelbe Lösung mit Wasser, so scheidet sich das grüne Salz wieder ab:

$$[Mn(CN)_6]'''' \rightleftarrows Mn(CN)_3' + 3\ CN'$$

Erhitzt man aber die verdünnte Lösung zum Sieden, so zerfällt das Kaliummanganocyanid unter Mitwirkung von Wasser vollständig in Cyankalium, Blausäure und weißes Manganhydroxyd, das sich abscheidet:

$$[Mn(CN)_6]'''' + 2\ HOH \rightleftarrows 4\ CN' + 2\ HCN + Mn(OH)_2$$

Das Kaliummanganocyanid wird bei Gegenwart von viel Cyankalium durch Schwefelammonium nicht gefällt; die verdünnte Lösung dagegen scheidet, namentlich beim Kochen, leicht das Mangan als Sulfid ab:

$$[Mn(CN)_6]'''' + HS' + NH_3 \rightarrow 6\ CN' + MnS + NH_4^{\cdot}$$

Diese Reaktion bietet ein bequemes Mittel, um Mangan von Nickel zu trennen, indem das Kaliumnickelocyanid beim Kochen der verdünnten Lösung mit Schwefelammonium kein Nickelsulfid abscheidet.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird, bei schwacher Sättigung, in der Oxydationsflamme amethystfarbig, bei starker Sättigung fast braun und kann dann leicht mit der Nickelperle verwechselt werden. In der Reduktionsflamme erhitzt, wird die Manganperle farblos, die Nickelperle grau.

Schmilzt man irgend eine Manganverbindung mit ätzenden Alkalien oder Alkalikarbonaten an der Luft (auf Platinblech) oder besser bei Gegenwart von Sauerstoff abgebenden Substanzen, wie Kaliumnitrat, Kaliumchlorat usw., so entsteht eine grüne Schmelze indem das Mangan zu Mangansäure oder vielmehr zu Alkali manganat oxydiert wird, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist

$$MnO_2 + Na_2CO_3 + O \rightarrow CO_2 + Na_2MnO_4$$
$$MnSO_4 + 2\ Na_2CO_3 + 2\ O \rightarrow 2\ CO_2 + Na_2SO_4 + Na_2MnO_4$$

Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich, indem Bruchteile eines Milligramms einer Manganverbindung leicht die grüne Schmelze geben.

Durch Glühen an der Luft gehen sämtliche Manganoxyde in Mn_3O_4 über.

B. Mangansäure und Permangansäure.

Die freie Mangansäure ist nicht in reinem Zustand erhalten worden. Sucht man sie aus der grünen Schmelze des Alkalimanganats

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

durch Zusatz einer Säure in Freiheit zu setzen, so erhält man stets Permangansäure und Mangandioxydhydrat, indem ein Teil der unbeständigen Mangansäure einen anderen Teil derselben zu Permangansäure oxydiert, während der oxydierende Teil zu Braunstein (manganiger Säure) reduziert wird.

Diese Umwandlung geht so leicht vor sich, daß die grüne Manganatlösung durch bloßes Stehen an der Luft infolge der Einwirkung der Kohlensäure rotviolettes Permanganat liefert:

$$3\,MnO_4'' + 4\,H_2CO_3 \rightarrow 4\,HCO_3' + \underline{MnO_2} + \underline{2\,H_2O} + 2\,MnO_4'$$

$$3\,MnO_4'' + 4\,H_2CO_3 \rightarrow 4\,HCO_3' + \underline{H_2MnO_3} + \underline{H_2O} + 2\,MnO_4'$$

Viel schneller vollzieht sich jedoch die Umwandlung durch Zusatz eines Tropfens einer stärkeren Säure.[1])

---

[1]) Die soeben erörterte Erscheinung, daß eine Sauerstoffverbindung in eine sauerstoffreichere und eine sauerstoffärmere zerfällt, daß gleichsam ein Teil der Verbindung auf Kosten des Sauerstoffes des anderen Teiles höher oxydiert wird, ist so häufig, daß wir noch einige typische Fälle an dieser Stelle anführen wollen:

Die Hypochlorite gehen beim Eindampfen der wässerigen Lösung zur Trockene in Chlorat und Chlorid über:

$$\begin{array}{l} |\overline{NaO}\;\overline{Cl}| \\ \overline{Na}|\underline{O}|\overline{Cl} \\ Na|\underline{O}|Cl \end{array} \rightarrow NaClO_3 + 2\,NaCl$$

Beim Schmelzen des entstandenen Chlorats erhält man Perchlorat und Chlorid:

$$\begin{array}{l} \overline{NaCl\,O_3} \\ \quad\;\;|\overline{O} \\ NaCl\,|\overline{O} \\ \quad\;\;|O \end{array} \rightarrow NaClO_4 + NaCl + O_2$$

Die salpetrige Säure geht in wässeriger Lösung über in Salpetersäure und Stickoxyd:

$$\begin{array}{l} \overline{HNO_2}| \\ \overline{H}|\underline{O}|\overline{NO} \\ HO|NO \end{array} \rightarrow HNO_3 + 2\,NO + H_2O$$

Die unterphosphorige Säure und die phosphorige Säure gehen beim Erhitzen leicht in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff über.

$$\begin{array}{l} |\overline{PO_2\,H_3} \\ \overline{P}|\underline{O_2}|\overline{H_3} \end{array} \rightarrow H_3PO_4 + PH_3 \text{ und } \begin{array}{l} PO_3H_3 \\ PO_3H_3 \\ PO_3H_3 \\ \overline{P}|\underline{O_3}|\overline{H_3} \end{array} \rightarrow 3\,H_3PO_4 + PH_3$$

Ebenso werden die Alkalithiosulfate und die Alkalisulfite durch Glühen bei Luftabschluß in Sulfat und Sulfid verwandelt.

$$\begin{array}{l} Na_2\overline{S}\,\overline{S}|O_3 \\ Na_2S\,S|O_3 \\ Na_2S\,S|O_3 \\ \overline{|Na_2S}\,S|O \\ \quad\;\;O \\ \quad\;\;O \end{array} \rightarrow 3\,Na_2SO_4 + Na_2S_5 \text{ und } \begin{array}{l} Na_2SO_3 \\ Na_2SO_3 \\ Na_2SO_3 \\ |Na_2S|\,O \\ \quad\;\;O \\ \quad\;\;O \end{array} \rightarrow 3\,Na_2SO_4 + Na_2S$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Permangansäure $HMnO_4$, obgleich viel beständiger als die Mangansäure, ist nur in wässeriger Lösung bekannt, dagegen ist das Anhydrid (Mn_2O_7) isoliert worden. Fügt man zu einem Permanganat unter Abkühlung konzentrierte Schwefelsäure, so scheiden sich rotbraune ölige Tropfen von Mn_2O_7 aus, die beim Erhitzen (es genügt schon die Reaktionswärme hiezu) explosionsartig unter Feuererscheinung zersetzt werden:

$$2\,Mn_2O_7 + 4\,H_2SO_4 \rightarrow 4\,MnSO_4 + 4\,H_2O + 5\,O_2$$

Die Salze der Permangansäure, die Permanganate, sind alle mit rotvioletter Farbe in Wasser löslich und sind sehr energische Oxydationsmittel.

Je nachdem die Oxydation in saurer oder in alkalischer Lösung vorgenommen wird, wird die Permangansäure zu MnO oder MnO_2 reduziert.

Beispiele zur Oxydation in saurer Lösung. In der Einleitung führten wir die Oxydation von Ferrosalzen mittels Kaliumpermanganat an; wir wollen hier noch einige andere wichtige Fälle erwähnen.

Die Wasserstoffverbindungen der negativen Elemente werden fast alle leicht durch Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Chlorwasserstoff in der Wärme, Brom- und Jodwasserstoff schon in der Kälte:

$$5\,Cl' + MnO_4' + 8\,H^{\cdot} \rightarrow 4\,H_2O + \tfrac{5}{2}\,Cl_2 + Mn^{\cdot\cdot}$$

Ganz analog wird Brom- und Jodwasserstoff in saurer Lösung in der Kälte oxydiert.

Schwefelwasserstoff wird in der Kälte unter Abscheidung von Schwefel oxydiert:

$$5\,H_2S + 2\,MnO_4' + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 8\,H_2O + 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 5\,S$$

Die Wasserstoffverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons werden zu den entsprechenden Säuren oxydiert, z. B.:

$$5\,PH_3 + 8\,MnO_4' + 24\,H^{\cdot} \rightarrow 12\,H_2O + 8\,Mn^{\cdot\cdot} + 5\,H_3PO_4$$

Die schweflige Säure entfärbt saure Permanganatlösung, indem Schwefel- und Dithionsäure je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengen entstehen. In der Kälte bildet sich mehr Dithionat, in der Wärme mehr Sulfat.

Oxalsäure wird in der Wärme vollständig zu Kohlensäure oxydiert:

$$2\,MnO_4' + 5\,\begin{vmatrix} COOH \\ \\ COOH \end{vmatrix} + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 8\,H_2O + 10\,CO_2 + 2\,Mn^{\cdot\cdot}$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Auch von Weinsäure, Zitronensäure und vielen anderen organischen Säuren wird Permangansäure leicht reduziert.

Bei allen oben erwähnten Reaktionen muß ein großer Überschuß an Säure vorhanden sein, sonst trübt sich die Lösung, indem braunes Manganomanganit entsteht:

$$4\,MnO_4' + 11\,Mn'' + 14\,H_2O \rightarrow 18\,H^{\cdot} + 5\,Mn(HMnO_3)_2$$

Je nach der Konzentration und Temperatur können andere Manganite entstehen.

Wasserstoffsuperoxyd wird von Permangansäure in der Weise oxydiert, daß der Wasserstoff des Superoxyds zu Wasser verbrennt, während der Sauerstoff gasförmig entweicht:

$$5\,H_2O_2 + 2\,MnO_4' + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 8\,H_2O + 5\,O_2 + 2\,Mn''$$

Alkali- und Erdalkalisuperoxyde sowie die Salze der Perkohlensäure reagieren in saurer Lösung mit Permanganat wie freies Wasserstoffsuperoxyd, sie reduzieren Permanganat sofort unter Sauerstoffentwicklung, z. B.:

$$5\,C_2O_6'' + 2\,MnO_4' + 16\,H^{\cdot} \rightarrow 8\,H_2O + 10\,CO_2 + 5\,O_2 + 2\,Mn''$$

Perkarbonation

Die der Perkohlensäure analoge Perschwefelsäure $H_2S_2O_8$ entfärbt Permanganatlösungen nicht.

Oxydationen in alkalischer Lösung.

Viele organische Substanzen werden durch Permanganate, unter Abscheidung von Braunstein, höher oxydiert. So wird Ameisensäure zu Kohlensäure, Äthylalkohol zu Aldehyd und Essigsäure, Zellulose (Papier) hauptsächlich zu Oxalsäure oxydiert etc., weshalb man eine Lösung von Kaliumpermanganat nicht durch Papier filtrieren darf. Durch Kochen einer konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat mit konzentrierter Kalilauge findet unter Entwicklung von Sauerstoff eine Rückbildung von Manganat statt; die Lösung färbt sich daher grün:

$$4\,MnO_4' + 4\,OH' \rightarrow 4\,MnO_4'' + 2\,H_2O + O_2$$

Durch Erhitzen von festem Kaliumpermanganat auf 240° C entsteht, ebenfalls unter Entwicklung von Sauerstoff und Abscheidung von Braunstein, Kaliummanganat:

$$2\,KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Nachweis von Spuren von Mangan in metallischem Eisen, Nickel und Kobalt.

a) Nach Hampe.

0·5—1 *g* des Materials behandelt man in einem Erlenmeyer-Kolben mit 70 *ccm* Salpetersäure ($d = 1{\cdot}2$). Nach der ersten hef-

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

tigen Reaktion erhitzt man zum Sieden und erhält so lange bei dieser Temperatur, bis sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln, dann, ohne das Sieden zu unterbrechen, setzt man 12 *g* Kaliumchlorat hinzu und kocht weiter, bis nur noch 5—10 *ccm* Flüssigkeit vorhanden sind. Durch diese Behandlung ist alles Mangan als feines braunes Pulver, als manganige Säure, abgeschieden.

$$Mn'' + 2ClO_3' + H_2O \rightarrow H_2MnO_3 + 2\,ClO_2$$

Man entfernt nun die Flamme, gießt zu der übriggebliebenen Flüssigkeit 200 *ccm* Wasser, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser vollständig aus. Das Filter wird, wenn nur wenig H_2MnO_3 vorhanden ist, eingeäschert, die Asche mit einigen Tropfen Schwefelsäure und H_2O_2 erwärmt und die Lösung mittels PbO_2 oder Ammoniumpersulfat in Permangansäure übergeführt (vgl. S. 161).

b) Nach G. v. Knorre.

0·5—1 *g* des Materials löst man im Becherglas in 60 *ccm* Schwefelsäure (1 : 10) auf, filtriert vom ausgeschiedenen Kohlenstoff etc., versetzt das Filtrat mit ca. 9 *g* Ammonpersulfat und 250 *ccm* Wasser und erhitzt 15 Minuten lang zum Sieden. Durch diese Operation wird alles Mangan in unlösliche manganige Säure verwandelt, die durch ein kleines Filter filtriert und wie oben weiter behandelt wird.

Bemerkung. Zur Prüfung von Eisen und Nickel auf Mangan leistet die Knorresche Methode vorzügliche Dienste, nicht aber zur Prüfung von Kobalt auf Mangan, denn in diesem Falle wird, bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen von Mangan, gar keine manganige Säure ausgeschieden; alles Mangan wird glatt zu Permangansäure oxydiert. Bei größeren Mangenmengen scheidet sich ein Teil des Mangans als manganige Säure ab, während ein großer Teil zu Permangansäure oxydiert wird, so daß die Lösung sich intensiver rot färbt, bei kleinen Manganmengen aber ist das wegen der rötlichen Färbung des Kobaltsalzes nicht zu beobachten. Es scheint, als wirke hier das Kobalt katalytisch ähnlich wie Silber (vgl. S. 162, 9).

Die Methode von Hampe läßt sich in allen Fällen mit Sicherheit anwenden.

Nickel Ni. At.-Gew. = 58·69.

Ordnungszahl 28; Dichte 8·8; Atomvolumen 6·7; Schmelzpunkt 1452° C; Wertigkeit 2, (3) und 4; $E_hNi/Ni'' = -0{\cdot}22$.

Vorkommen. Im gediegenen Zustande kommt es nur in Meteoriten vor. Am häufigsten findet sich das Nickel in Ver-

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

bindung mit Schwefel, Arsen und Antimon in regulär und hexagonal kristallisierenden Mineralien, wovon die folgenden die wichtigsten sind:

A. Regulär (tetraedrisch pentagondodekaedrisch).

Chloantit	Gersdorffit	Ullmannit
oder Weißnickelkies	oder Arseniknickelkies	oder Antimonnickelglanz
$NiAs_2$	NiAsS	NiSbS

B. Hexagonal (hemimorph, rhomboedrisch).

Nickelin	Breithauptit	Millerit
oder Arseniknickel	oder Antimonnickel	oder Haarkies
Ni_2As_2	Ni_2Sb_2	Ni_2S_2

Ferner kommt das Nickel als regulär kristallisierendes Oxyd, als Bunsenit (NiO) vor, isomorph dem Periklas (MgO), dem Manganosit (MnO). Dann als Garnierit oder Numäit ($SiO_4(NiMg)H + aq$), ein bei Noumea auf Neu-Kaledonien vorkommendes Mineral, das zur Darstellung von reinem Nickel dient. Schließlich sei der Annabergit (Nickelblüte $(AsO_4)_2Ni_3$, $8\,H_2O$), isomorph dem Erythrin, genannt. Das metallische Nickel besitzt eine silberweiße Farbe und ist in Salz- und Schwefelsäure schwer, in Salpetersäure dagegen leicht löslich.

Das NiO ist ein ausgesprochenes Basenanhydrid, das mit Säuren das zweiwertige $Ni^{\cdot\cdot}$-Ion bildet. Ni_2O_3 dagegen verhält sich wie eine feste Lösung von NiO in NiO_2. Die aus alkalischer Lösung durch Oxydation erhältlichen schwarzen Nickeloxydhydrate zeigen dementsprechend je nach der Darstellungsmethode wechselnde Zusammensetzung. Niederschläge von der Formel NiO_2, aq zersetzen sich rasch unter Sauerstoffabgabe, wobei sie sich der Zusammensetzung Ni_2O_3, aq nähern.

Auch beim Lösen der höheren Nickeloxyde in Säuren erhält man stets zweiwertige Nickelsalze. Der Überschuß an Sauerstoff entweicht bei der Auflösung in Schwefelsäure, bei der Auflösung in Salzsäure bedingt er eine entsprechende Chlorentwicklung.

Die Nickelsalze sind im kristallisierten Zustand und in Lösung grün, im wasserfreien Zustande meist gelb gefärbt. Die meisten derselben sind in Wasser löslich, unlöslich sind Sulfid, Karbonat und Phosphat. Wie bei den typischen Schwermetallen ist das Sulfid schwerer löslich als das Hydroxyd.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kaliumhydroxyd** fällt apfelgrünes Nickelohydroxyd:

$$Ni^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightarrow Ni(OH)_2$$

unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Säuren.

2. **Ammoniak** fällt in neutralen, ammonsalzfreien Lösungen grünes basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung, löslich mit blauer Farbe im Überschuß von Ammoniak unter Bildung von komplexen Nickelammoniaksalzen mit dem Kation $[Ni(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$.

Bei Anwesenheit von genügend Ammonsalz erzeugt Ammoniak infolge der unzureichenden Alkalität, wie bei Magnesium-, Ferro- und Mangansalzen, keine Fällung.

Das wasserfreie Chlorid und das Sulfat absorbieren leicht Ammoniak unter Bildung von Hexaminsalz:

$$NiCl_2 + 6\,NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2$$
$$NiSO_4 + 6\,NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]SO_4$$

3. **Kalium-** und **Natriumkarbonat** fällen apfelgrünes Nickelkarbonat:

$$Ni^{\cdot\cdot} + CO_3'' \rightarrow NiCO_3$$

4. **Ammonkarbonat** verhält sich ähnlich, nur ist der entstehende Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels, unter Bildung von Nickelammoniakkarbonat, löslich.

5. **Natriumhypochlorit** fällt bei Gegenwart von Alkalien alles Nickel als braunschwarzes Nickeloxydhydrat, dessen Zusammensetzung zwischen $Ni(OH)_3$ und $Ni(OH)_4$ variiert. Das vorhandene Alkali erzeugt zunächst Nickelohydroxyd, worauf bei Zusatz von Hypochlorit, Chlor oder Brom das schwarze Superoxydhydrat gebildet wird. Mit Wasserstoffsuperoxyd oder Perboraten gelingt die Oxydation nicht. Diese Stoffe zersetzten im Gegenteil den Niederschlag sehr rasch unter Sauerstoffentwicklung zu grünem Nickelohydroxyd. (Unterschied von Kobalt.)

6. **Bariumkarbonat** erzeugt in der Kälte keine Fällung; durch anhaltendes Kochen wird jedoch alles Nickel als basisches Karbonat niedergeschlagen.

7. **Schwefelwasserstoff** fällt aus Lösungen, die Mineralsäure oder viel Essigsäure enthalten, kein Nickel, dagegen wird aus schwach essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Alkaliacetat alles Nickel als schwarzes Sulfid gefällt:

$$Ni^{\cdot\cdot} + 2\,C_2H_3O_2' + H_2S \rightarrow 2\,HC_2H_3O_2 + NiS$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Aus der schwach essigsauren Lösung gefällt, erhält man das Nickelsulfid flockig und gut filtrierbar. Fällt man dagegen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark ammoniakalischer Lösung oder mit viel überschüssigem Ammonsulfid, so entsteht das Nickelsulfid leicht in kolloidaler Suspension von tief brauner Farbe. Erhitzt man jetzt die Lösung und neutralisiert vorsichtig, am besten mit verdünnter Essigsäure, so flockt das Sulfid vollständig aus und kann dann leicht abfiltriert werden.

Will man aus einer ammoniakalischen Nickellösung das Nickel als Sulfid abscheiden, so säuert man die Lösung ganz schwach an, fügt, falls nur wenig Ammoniak zugegen war, noch etwas Chlorammonium hinzu, erhitzt zum Sieden und versetzt tropfenweise unter beständigem Umrühren mit farblosem Schwefelammonium, bis keine weitere Fällung entsteht und setzt hierauf 0·5—1 *ccm* mehr Schwefelammonium hinzu. Das so erhaltene Schwefelnickel läßt sich leicht filtrieren und das Filtrat ist völlig nickelfrei. Als Waschflüssigkeit verwende man eine heiße 5—10%ige Ammonsalzlösung, der man ein wenig farbloses Schwefelammonium zugesetzt hat. Man kann auch recht gut mit Schwefelwasserstoffwasser waschen, ohne Hydrosolbildung zu befürchten.

Das Nickelsulfid ist in verdünnten Mineralsäuren sehr schwer löslich,[1]) leicht dagegen in starker Salpetersäure und in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel:

$$3\ NiS + 6\ HCl + 2\ HNO_3 \rightarrow 3\ NiCl_2 + 2\ NO + 4\ H_2O + 3\ S$$

Der Schwefel scheidet sich hiebei meist als schwarze Haut aus. Es rührt dies daher, daß derselbe infolge der Reaktionswärme schmilzt, kleine Mengen des schwarzen Sulfids umhüllt und so vor der Wirkung der Säure schützt. Durch längere Einwirkung des Königswassers wird alles Sulfid gelöst und der Schwefel bleibt in Form gelber Tröpfchen zurück, die nach und nach zu Schwefelsäure oxydiert werden und in Lösung gehen:

$$S + 2\ HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + 2\ NO$$

8. **Cyankalium** erzeugt eine hellgrüne Fällung von Nickelocyanid:

$$Ni^{\cdot\cdot} + 2\ CN' \rightarrow Ni(CN)_2$$

leicht löslich im Überschuß unter Bildung eines Nickelcyan(4)komplexes, welcher das Anion einer sehr schwachen Säure darstellt:

$$Ni(CN)_2 + 2\ CN' \rightarrow Ni(CN)_4''$$

---

[1]) Über die Löslichkeit der verschiedenen Modifikationen des Nickelsulfids, vgl. Thiel & Gessner, Z. f. anorgan. Ch. 86, 1 (1914).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Dieses Salz ist durch verdünnte Mineralsäuren leicht zersetzbar unter Entwicklung von Blausäure und Abscheidung von Nickelocyanid:

$$Ni(CN)_4'' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow Ni(CN)_2 + 2\,HCN$$

Das ausfallende $Ni(CN)_2$ ist ziemlich schwer in Säure löslich; erst beim Erhitzen mit überschüssiger Mineralsäure wird allmählich der Niederschlag gelöst in dem Maße, wie sich der Cyanwasserstoff verflüchtigt:

$$Ni(CN)_2 + 2\,H^{\cdot} \rightarrow Ni^{\cdot\cdot} + 2\,HCN$$

Das Kaliumnickelocyanid wird durch Schwefelammonium nicht zersetzt (Unterschied von Mangan und Zink), dagegen leicht durch Chlor, Brom und Hypochlorite, wobei das Cyanion zu Halogencyan, XCN, und das Nickel zu schwarzem Oxydhydrat oxydiert wird.

Fügt man daher zu einer Lösung von Kaliumnickelocyanid Natronlauge und leitet Chlor ein, so entsteht Nickelochlorid, das sich mit der Natronlauge zu Nickelohydroxyd umsetzt, und letzteres geht durch weitere Einwirkung von Chlor oder Brom in schwarzes, voluminöses Nickelihydroxyd über (vgl. S. 169). Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich und dient zum Nachweis des Nickels bei Gegenwart von Kobalt, da dieses aus der komplexen Cyanverbindung unter diesen Bedingungen nicht abgeschieden wird. Man vermeide einen zu großen Überschuß an Cyankalium, weil das Eintreten der Reaktion dadurch sehr verzögert wird. Die Reaktion kann nur dann eintreten, wenn die Lösung Nickelchlorid enthält, und dies ist erst der Fall nach dem Zerstören des überschüssigen Cyankaliums. Dann erst wird das komplexe Kaliumnickelocyanid zersetzt, d. h. es entsteht Nickelochlorid, worauf Natron und Chlor die Bildung des schwarzen Nickelihydroxyds bedingen.

Es gilt daher die Regel: Man verwende nur einen Tropfen der zu prüfenden Nickellösung, so daß 2—3 Tropfen Cyankaliumlösung genügen, um eine klare Lösung zu erzeugen, versetzt diese mit 2—3 *ccm* doppeltnormaler Natronlauge und leitet Chlor in der Kälte ein. Unter diesen Umständen entsteht der Niederschlag von schwarzem Oxydhydrat nach 1—2 Minuten sicher.

Bromwasser wirkt ähnlich wie Chlor, doch ist das Einleiten von Chlorgas entschieden vorzuziehen.

9. Natriumphosphat fällt apfelgrünes Nickelphosphat:

$$3\,Ni^{\cdot\cdot} + 4\,HPO_4'' \rightarrow 2\,H_2PO_4' + Ni_3(PO_4)_2$$

leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

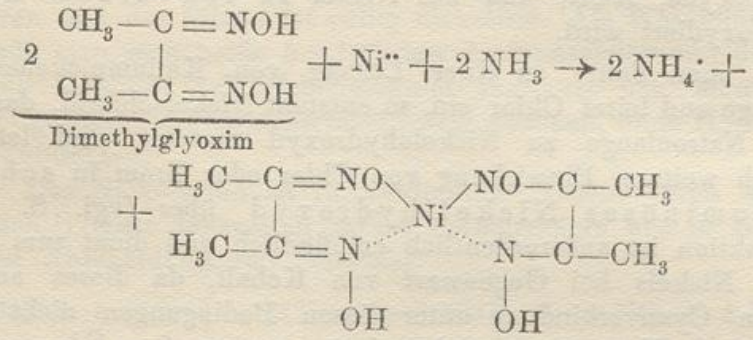
UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

10. **Kaliumnitrit** erzeugt in verdünnten Nickellösungen keine Fällung (Unterschied von Kobalt). In sehr konzentrierter Lösung entsteht ein bräunlich roter Niederschlag von $Ni(NO)_2$, $4\,KNO_2$. Bei Gegenwart von Erdalkalisalzen fällt gelbes, kristallinisches Komplexsalz, z. B.

$$K_2Ba[Ni^{II}(NO_2)_6],$$

das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, leicht dagegen in kochendem Wasser, mit grüner Farbe.

11. **Dimethylglyoxim (Tschugaeffs Reaktion).**[1]) Versetzt man eine Nickellösung mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion, hierauf mit 1—2 *ccm* einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim und kocht, so scheidet sich aus nicht allzu verdünnten Lösungen ein rosenroter Niederschlag aus:



Der Niederschlag stellt ein inneres Komplexsalz dar.[2]) Unter den Komplexsalzen, welche das Dimethylglyoxim nach diesem Schema bildet, ist das Nickelsalz das schwerst lösliche.

Bei sehr kleinen Nickelmengen erhält man zunächst eine gelbstichige Lösung, aus der beim Erkalten nach wenigen Minuten rosenrote Nadeln sich ausscheiden. Nach L. Tschugaeff läßt sich noch 1 Teil Nickel in 400 000 Teilen Wasser nachweisen. Die Reaktion wird durch 10 Teile Kobalt nicht beeinflußt; bei größeren Mengen von Kobalt verfährt man wie weiter unten angegeben.

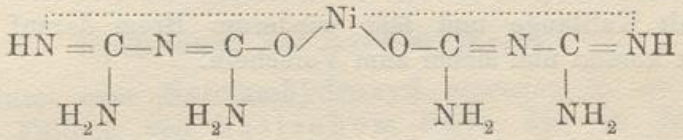
Nach V. Fortini (Ch. Ztg. **1912**, S. 1461, und Chem. Central-Bl. **1913**, S. 463) weist man Nickel in Legierungen nach, indem man das entfettete Metall an einer Stelle mit der oxydierenden Lötrohrflamme erhitzt und nach dem Erkalten mit einem Tropfen Dimethylglyoximlösung (0·5 *g* Dimethylglyoxim + 5 *ccm* 98%igem Alkohol + 5 *ccm* konz. NH_3) betupft. Sofort entsteht ein roter Fleck. Bei Gegenwart von Kupfer tritt die rote Nickelfarbe auf, bevor die blaue Farbe des Kupfers sichtbar wird.

[1]) L. Tschugaeff, B. 38 (1905), S. 2520.
[2]) Werner, Neue Anschauungen der anorg. Chemie, 5. Aufl., S. 302.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Ähnlich dem Dimethylglyoxim verhält sich das α-Benzildioxim, das mit Nickelsalzen auch eine rote kristallinische Fällung gibt (vgl. Ch. Ztg. **37** (1913), S. 773; ferner B. **1917**, S. 708).

12. Dicyandiamidinsulfat, $(C_2H_6N_4O)\cdot H_2SO_4$. Mit Dicyandiamidinsulfat entsteht nach H. Grossmann[1]) mit ammoniakalischer Nickellösung bei Zugabe von Lauge ein sehr schwer löslicher gelber Niederschlag als inneres Komplexsalz von der Formel:



Nachweis von Spuren von Nickel in Kobaltsalzen.

Man versetzt die Lösung des Kobaltsalzes mit starkem Ammoniak bis zur klaren Lösung, fügt dann einige Kubikzentimeter Wasserstoffperoxyd hinzu und kocht einige Minuten, um den Überschuß des H_2O_2 zu zerstören. Nun setzt man das Dimethylglyoxim hinzu und kocht auf. Bei Anwesenheit von sehr geringen Nickelmengen bildet sich ein roter Schaum und die Glaswandung überzieht sich mit einer Haut der rosenroten Kristalle. Bei noch geringeren Nickelmengen erkennt man die Farbe am besten auf dem Filter nach der Filtration und Waschen mit heißem Wasser.

Die Tschugaeffsche Reaktion ist die beste, die wir besitzen, um Nickel neben Kobalt nachzuweisen.[2])

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme braun, fast von derselben Nuance wie die stark gesättigte Manganperle; in der Reduktionsflamme erscheint die Perle grau, infolge von ausgeschiedenem, metallischem Nickel. Betrachtet man sie mit der Lupe, so erkennt man leicht das fein verteilte Metall, suspendiert in dem farblosen Glase.

Mit Soda auf der Kohle erhitzt geben Nickelsalze graue Flitter von magnetischem Metall. Diese Reaktion läßt sich am besten am Kohlensodastäbchen ausführen. Man verfährt, wie in der Einleitung S. 45 angegeben. Das erhaltene magnetische Metall bringt man auf einen Filtrierpapierstreifen, löst in Salpetersäure, fügt konzentrierte Salzsäure dazu und trocknet sorgfältig durch Hin- und Herbewegen über der Flamme. Ist Nickel zugegen, so erscheint das

---

[1]) H. Grossmann u. B. Schück, B. 39 (1906), S. 3356, Ch. Ztg 1907, S. 535 und 911.

[2]) Vgl. auch Z. f. angew. Ch. **1917**, S. 162, Ref.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Papier entweder grünlich oder, bei geringen Nickelmengen, gar nicht gefärbt, bei Anwesenheit von Kobalt dagegen blau. Man befeuchtet nun das Papier an der Stelle, wo das Nickel sich befand, mit Natron- oder Kalilauge und hält die Probe in Bromdampf, den man erhält durch Schütteln von Bromwasser in einer weithalsigen Flasche.

Bei Anwesenheit von Nickel oder Kobalt entsteht ein Fleck von schwarzem Superoxydhydrat. Oft tritt die Schwärzung nicht sogleich ein; in diesem Falle befeuchtet man die Probe von neuem mit Kalilauge und läßt wiederum Brom darauf einwirken. Der Fleck kommt nun sicher zum Vorschein.

Kobalt Co. At.-Gew. = 58·94.

Ordnungszahl 27; Dichte 8·83; Atomvolumen 6·68; Schmelzpunkt 1478°; Wertigkeit 2 und 3; E_h $Co/Co^{..} = -0{\cdot}32$.

Vorkommen. Wie das Nickel findet sich Kobalt als Metall nur in Meteorsteinen. Es kommt hauptsächlich als Sulfid, Arsenid und als Salz der sulfoarsenigen und sulfoantimonigen Säure vor. aber fast immer in Begleitung von Nickel und Eisen.

Die wichtigsten Erze sind: Smaltin oder Speiskobalt [$(CoNiFe)As_3$], rhombisch; Kobaltin oder Kobaltglanz [(Co, Fe) (As, S)], regulär; Skutterudit oder Tesseralkies [$CoAs_3$], regulär; Erythrin oder Kobaltblüte [$(AsO_4)_2Co_3$, $8\,H_2O$], monoklin, isomorph dem Vivianit [$(PO_4)_2Fe_3$, $8\,H_2O$] und dem Annabergit (Nickelblüte) [$(AsO_4)_2Ni_3$, $8\,H_2O$].

Das metallische Kobalt ist stahlgrau, löst sich viel leichter in verdünnten Mineralsäuren als Nickel und ist, wie letzteres, magnetisch.

Das Kobalt bildet, wie das Eisen, drei Oxyde:

Kobaltooxyd	Kobaltokobaltioxyd	Kobaltioxyd
CoO	Co_3O_4	Co_2O_3

Durch Lösen dieser Oxyde in Säuren erhält man stets Salze, welche sich vom Kobaltooxyd ableiten und daher zweiwertiges Kobalt enthalten:

$$CoO + 2\,HCl \rightarrow H_2O + CoCl_2$$
$$Co_2O_3 + 6\,HCl \rightarrow 3\,H_2O + 2\,CoCl_2 + Cl_2$$
$$Co_3O_4 + 8\,HCl \rightarrow 4\,H_2O + 3\,CoCl_2 + Cl_2$$

Einfache Kobaltisalze sind nicht bekannt; es existieren aber sehr viele komplexe Salze, die dreiwertiges Kobalt enthalten, so z. B. das Kobaltikaliumnitrit, Kobaltikaliumcyanid, Kobalti-

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

kaliumoxalat[1]) und die zahlreichen Kobaltiammoniaksalze.

Die Kobaltoverbindungen sind in kristallisiertem Zustande sowie in wässeriger Lösung rot, in wasserfreiem Zustande blau, gelb oder grün, in wässeriger Lösung bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure blau gefärbt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Mangans und Nickels ähnlich.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kalium-** oder **Natriumhydroxyd** erzeugen in der Kälte eine blaue Fällung von basischem Salz, das in der Hitze durch Kalilauge weiter zerlegt wird, unter Bildung von rosenrotem Kobaltohydroxyd:

$$Co'' + 2\,OH' \rightarrow Co(OH)_2$$

Bei Anwendung von mäßig konzentrierter Kalilauge entsteht oft in der Kälte sofort die rosenrote Fällung des Hydroxyds, manchmal erst nach einigem Stehen. Die Schnelligkeit der Reaktion hängt ganz von der Konzentration der Lauge ab.

An der Luft färbt sich das Kobalthydroxyd allmählich braun, indem es in Kobaltihydroxyd übergeht:

$$2\,Co\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + HOH + O \rightarrow 2\,Co\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

Hierin verhält sich das Kobalt wie Eisen und Mangan und unterscheidet sich von Nickel, indem das Hydroxyd des letzteren durch Luftsauerstoff nicht höher oxydiert wird.

Versetzt man eine mit Kali- oder Natronlauge versetzte Kobaltsalzlösung mit Chlor, Brom, Hypochloriten, Wasserstoffperoxyd etc., so entsteht sofort das Kobaltihydroxyd:

$$2\,Co\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2\,OH' + Cl_2 \rightarrow 2\,Cl' + 2\,Co(OH)_3$$

$$2\,Co\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + OCl' + HOH \rightarrow Cl' + 2\,Co(OH)_3$$

Aus ammoniakalischen Kobaltlösungen erzeugen obige Oxydationsmittel keine Fällung, sondern nur eine rote Färbung; Zusatz von Kalilauge bewirkt dann keine Fällung (Unterschied von Nickel).

---

[1]) Das Kobaltikaliumoxalat ist grün gefärbt, löst sich in Wasser mit grüner Farbe und wird auf Zusatz von H_2SO_4 rot.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Bemerkung.

Das $Co(OH)_2$ verhält sich unter Umständen wie eine schwache Säure. Versetzt man nämlich eine Kobaltolösung mit einer äußerst konzentrierten Lösung von KOH oder NaOH, so löst sich der zuerst entstehende Niederschlag mit blauer Farbe auf,[1]) ganz wie bei Kupfer. Versetzt man die blaue Kobaltlösung mit Seignettesalz, so verschwindet die blaue Farbe beinahe ganz oder es tritt eine schwach rosa Farbe auf, während die in ähnlicher Weise behandelte Kupferlösung intensiver blau wird. Auf Zusatz von Cyankalium wird die blaue Kobaltlösung gelb gefärbt und färbt sich bei der Berührung mit Luft intensiv braun. Die Kupferlösung wird durch Cyankalium entfärbt.

Gießt man zu konzentrierter Kali- oder Natronlauge, der man etwas Glyzerin zugefügt hat, etwas Kobaltlösung (auch festes Kobaltkarbonat), so entsteht eine blaue Lösung, die durch Erhitzen an Intensität zunimmt, aber keinen Niederschlag ausscheidet. An der Luft färbt sich diese blaue Lösung durch Aufnahme von Sauerstoff allmählich, auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd sofort, schön grün.

2. Ammoniak fällt, bei Abwesenheit von Ammonsalzen, aus neutraler Kobaltsalzlösung blaues, basisches Salz, das in Chlorammonium löslich ist,[2]) wie bei Magnesium, Mangan und Nickel (s. diese); Ammoniak erzeugt daher aus Kobaltlösungen bei Gegenwart von genügend Chlorammonium keine Fällung. An der Luft färbt sich die schmutziggelbe ammoniakalische Kobaltlösung nach und nach rötlich, indem sehr beständige Kobaltiammoniakderivate entstehen.

Kali- und Natronlauge erzeugen in dieser Lösung keine Fällung (Unterschied von Nickel).

3. Alkalikarbonate erzeugen einen rötlichen Niederschlag von basischem Salz von wechselnder Zusammensetzung.

4. Ammoniumkarbonat fällt rötliches, basisches Salz, löslich im Überschuß.

5. Bariumkarbonat fällt in der Kälte bei Luftabschluß kein Kobalt; wenn aber zum Sieden erhitzt wird, so fällt alles Kobalt als basisches Salz. Bei Luftzutritt fällt in der Kälte allmählich alles Kobalt als Kobaltihydroxyd, rascher bei Zusatz von Hypochloriten oder Wasserstoffsuperoxyd.

6. Schwefelwasserstoff erzeugt in mineralsauren Lösungen keine Fällung. Aus neutralen, mit Alkaliacetat versetzten Lösungen fällt Schwefelwasserstoff alles Kobalt als schwarzes Sulfid.

7. Schwefelammonium fällt schwarzes Kobaltsulfid,

$$Co'' + HS' + NH_3 \rightarrow NH_4^{\cdot} + CoS$$

[1]) Ed. Donath, Zeitschr. f. anal. Ch. 40, S. 137 (1901).
[2]) Aus saurer Lösung fällt Ammoniak kein basisches Salz.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

das im Vergleich zum Nickelsulfid viel weniger zur Bildung von Pseudolösungen neigt. Es ist unlöslich in Essigsäure und sehr schwer in verdünnter Salzsäure; löslich in konzentrierter Salpetersäure und in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel:

$$3\,CoS + 8\,HNO_3 \rightarrow 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,S + 3\,Co(NO_3)_2$$

Durch längere Einwirkung von starker Salpetersäure geht allmählich aller Schwefel in Lösung.

8. **Cyankalium** erzeugt in neutraler Lösung eine rotbraune Fällung, welche sich im Überschuß in der Kälte mit brauner Farbe, unter Bildung von Kaliumkobaltocyanid, löst:

$$Co'' + 2\,CN' \rightarrow Co(CN)_2$$
$$Co(CN)_2 + 4\,CN' \rightarrow [Co(CN)_6]''''$$

Erwärmt man aber die neutrale braune Lösung einige Zeit an der Luft, so wird sie allmählich, unter Entwicklung von Wasserstoff, hellgelb. Sie enthält dann Kobalticyankalium von analoger Zusammensetzung wie das Ferricyankalium, und deutlich nachweisbare Mengen Wasserstoffperoxyd. Nach Manchot[1]) verläuft die Oxydation des Kobalto- zu Kobalticyanid wie folgt: Zunächst wird das Kobaltocyanid durch den Luftsauerstoff in ein „Moloxyd" übergeführt:

$$\begin{matrix} Co(CN)_2 & O \\ & + \| \rightarrow \\ Co(CN)_2 & O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \overline{Co(CN)_2}\,O \\ | \\ \underline{Co(CN)_2}\,O \end{matrix}$$

welches bei Gegenwart von KCN und Wasser in Kobalticyanid übergeht:

$$\begin{matrix} \overline{Co(CN)_2}\,O \\ | \\ \underline{Co(CN)_2}\,O \end{matrix} + \begin{matrix} CN' \\ CN' \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} \rightarrow 2\,Co(CN)_3 + 2\,OH' + H_2 + O_2$$

wobei ein Teil des freigesetzten Wasserstoffes in H_2O_2 verwandelt wird.

Das so entstandene $Co(CN)_3$ gibt dann mit mehr CN' das sehr beständige Kaliumkobalticyanid:

$$Co(CN)_3 + 3\,CN' \rightarrow [Co(CN)_6]'''$$

Sofort findet diese Oxydation statt durch Chlor, Brom, Hypochlorite etc.

$$[Co(CN)_6]'''' + \tfrac{1}{2}\,Cl_2 \rightarrow Cl' + [Co(CN)_6]'''$$

[1]) Z. f. anorgan. Ch. 1901, Bd. 27, S. 397.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Durch überschüssiges Chlor, Brom usw. erleidet das Kobaltisalz keine weitere Zersetzung (Unterschied von Nickel).

Das Kobalticyankalium unterscheidet sich von der Kobaltoverbindung wesentlich durch seine große Beständigkeit. Versetzt man die braune Lösung des Kaliumkobaltocyanids mit Salzsäure, so wird unter Blausäureentwicklung gelbes Kobaltocyanid abgeschieden:

$$[Co(CN)_6]'''' + 4\,H^{\cdot} \rightarrow 4\,HCN + Co(CN)_2$$

während das Kaliumkobalticyanid durch Salzsäure nicht zersetzt wird.

Das Kobaltikaliumcyanid bildet mit den meisten Schwermetallen schwer- bis unlösliche, charakteristisch gefärbte Salze. So erzeugt es mit Kobaltsalzen rosenrotes Kobaltokobalticyanid:

$$\begin{matrix}[Co(CN)_6]''' \\ [Co(CN)_6]'''\end{matrix} + 3\,Co^{\cdot\cdot} \rightarrow \begin{matrix}[Co(CN)_6] \\ [Co(CN)_6]\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\diagup Co \\ - Co \\ \diagdown Co\end{matrix}$$

und mit Nickelsalzen grünliches Nickelokobalticyanid.

Enthält daher eine Kobaltsalzlösung noch Nickel, so gibt sie nach dem Fällen und Wiederauflösen in Cyankalium und Kochen, auf Zusatz von Salzsäure, eine grünliche Fällung von Kaliumnickelokobalticyanid:

$$2\,[Co(CN)_6]''' + 3\,[Ni(CN_4)]'' + 12\,H^{\cdot} \rightarrow$$
$$12\,HCN + [Co(CN)_6]_2Ni_3$$

Die Zusammensetzung der Niederschläge variiert etwas je nach der Natur und Menge der vorhandenen Alkalisalze[1]).

9. Kaliumnitrit erzeugt in konzentrierten Kobaltsalzlösungen auf Zusatz von Essigsäure sofort eine gelbe, kristallinische Fällung von Kaliumkobaltinitrit, das sogenannte Fischersche Salz. Ist die Lösung verdünnt, so entsteht die Fällung erst nach längerem Stehen, rascher durch Kratzen der Gefäßwände.

Der Vorgang spielt sich in folgenden Phasen ab:

$$Co^{\cdot\cdot} + 2\,NO_2' \rightarrow Co(NO_2)_2$$
$$2\,NO_2' + 2\,\begin{matrix}CH_3 \\ | \\ COOH\end{matrix} \rightarrow 2\,\begin{matrix}CH_3 \\ | \\ COO'\end{matrix} + 2\,HNO_2$$

[1]) Vgl. Diss. J. U. Kubli, ETH (1925).

Die freie salpetrige Säure oxydiert das Kobaltonitrit zu Kobaltinitrit:

$$Co\begin{matrix}-NO_2\\-NO_2\end{matrix} + \begin{matrix}\overline{H}|NO_2\\H\overline{O}|NO\end{matrix} \rightarrow H_2O + NO + Co\begin{matrix}/NO_2\\-NO_2,\\\backslash NO_2\end{matrix}$$

welches sich mit noch mehr Kaliumnitrit zu Kaliumkobaltinitrit umsetzt.

$$Co(NO_2)_3 + 3\ NO_2' \rightarrow [Co(NO_2)_6]'''$$

Diese Reaktion bietet ein ausgezeichnetes Mittel, um in Nickelsalzen kleine Mengen von Kobalt nachzuweisen.

10. Ammonrhodanat. (Vogels Reaktion.)[1]) Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Kobaltosalzlösung mit einer konzentrierten Lösung von Ammonrhodanid, so färbt sich die Lösung prächtig blau infolge der Bildung eines Kobaltrhodan(4)komplexes:

$$Co'' + 4\ CNS' \rightleftarrows Co(CNS)_4''$$
blau

Auf Zusatz von Wasser verschwindet die blaue Färbung und die rote Farbe des Kobaltsalzes kommt zum Vorschein. Versetzt man aber die Lösung mit Amylalkohol[2]) (oder besser mit einem Gemisch von einem Volumen Amylalkohol und 10 Volumen Äther) und schüttelt, so färbt sich der oben schwimmende Amylalkohol blau. Die Reaktion ist so empfindlich, daß die Blaufärbung noch deutlich erkennbar ist, wenn die Lösung nur $^2/_{100}$ *mg* Kobalt enthält. Die blaue Lösung zeigt überdies ein charakteristisches Absorptionsspektrum.[3]) Nickelsalze bewirken keine Färbung des Amylalkohols. Ist aber Eisen in der Ferriform zugegen, so entsteht das rote $Fe(CNS)_3$, das ebenfalls vom Amylalkohol mit roter Farbe aufgenommen wird, wodurch die blaue Kobaltfärbung undeutlich wird, ja unter Umständen nicht mehr erkannt werden kann. Versetzt man aber die Lösung mit 2—3 *ccm* einer konzentrierten Ammonacetatlösung und dann mit 2—3 Tropfen einer 5%igen Weinsäurelösung und schüttelt, so verschwindet die rote Farbe des $Fe(CNS)_3$ und die Blaufärbung der Kobaltverbindung kommt deutlich zum Vorschein.[4])

---

[1]) Ber. **12**, 2314. Ferner Treadwell, Z. f. anorgan. Ch. XXVI (1901), S. 105.

[2]) T. T. Morrell zeigte zuerst, daß Kobaltsalze mit Ammonrhodanat eine Blaufärbung geben, die auf Zusatz von Wasser verschwindet, aber auf Zusatz von Alkohol wiederhergestellt wird. Zeitschr. anal. Chem. 16, 251 und Pharm. Zentralhalle 17, 394.

[3]) Wolff, Zeitschr. anal. Chem. 18, S. 38.

[4]) Man muß einen großen Überschuß an Weinsäure peinlich vermeiden, weil die Bildung der blauen Kobaltverbindung ausbleiben kann. Anstatt Weinsäure empfiehlt Powell Natriumpyrophosphat anzuwenden. (Ch. Zentralbl. 1917, II, S. 324.)

11. α-Nitroso-β-Naphtol $C_{10}H_6OH(NO)$[1]), gelöst in 50%iger Essigsäure, erzeugt in salzsaueren Kobaltosalzlösungen einen voluminösen purpurroten Niederschlag von Kobalti-β-Naphtol-nitrosit: $Co(C_{10}H_6ONO)_3$. (Unterschied von Nickel.) Der Niederschlag ist stets beträchtlich mit dem Fällungsmittel verunreinigt. In verdünnten Säuren und Basen ist er unlöslich, in steigendem Maße löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Anilin. Beim Erwärmen mit Ammonsulfid findet Zersetzung statt unter Bildung von Kobaltosulfid. Der trockene Niederschlag verpufft beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

Nachweis von Spuren von Kobalt in Nickelsalzen.

Zur Prüfung eines Nickelsalzes auf Kobalt versetzt man die neutrale oder schwach essigsaure Lösung einer größeren Menge desselben mit konzentrierter Ammonrhodanatlösung und schüttelt mit einigen Kubikzentimetern eines Gemisches von Amylalkohol und Äther 1 : 10, oder mit Amylalkohol allein, aus. Ist die oben schwimmende Amylalkoholätherschicht farblos, so enthält das Nickelsalz weder Eisen noch Kobalt; ist die Schicht rot oder rötlich, so ist Eisen vorhanden. In diesem Falle fügt man 2—3 *ccm* einer konzentrierten Ammonacetatlösung und 2—3 Tropfen einer 5%igen Weinsäurelösung, welche die Bildung von Ferrirhodanid verhindert, hinzu und schüttelt wieder; bei Anwesenheit von Kobalt wird die Amylalkoholätherschicht jetzt deutlich blau.

Nach dieser Methode läßt sich das Kobalt in einem 20-Centime- oder 25-Pfennigstück in kürzester Zeit sicher nachweisen. Zu diesem Zweck löst man $^1/_4$ der Münze in Salpetersäure, verdampft den Überschuß der Säure und verfährt wie oben angegeben. Bei sehr geringem Kobaltgehalt kann man wegen der intensiven Grünfärbung der nickelhaltigen, wässerigen Lösung im Zweifel sein, ob die Amylalkoholschicht gefärbt ist. In einem solchen Falle führt man die Reaktion in einem Scheidetrichter aus und läßt die unter der Amylalkoholschicht befindliche grüne Lösung abfließen, fügt dann zu der Amylalkohollösung noch 5 *ccm* 30—40%ige Ammonrhodanid-, 1 *ccm* Ammonacetatlösung und 1 Tropfen 5%ige Weinsäure hinzu und schüttelt. Nachdem sich die beiden Schichten getrennt haben, läßt sich die Blaufärbung sehr deutlich wahrnehmen.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme blau gefärbt. Hält

[1]) Ilinsky und Knorre, Ber. 18, 699 (1885); C. Brenner, Diss. Zürich (1919).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

man die Perle längere Zeit in die obere Reduktionsflamme, so gelingt es, das Kobalt schließlich zu Metall zu reduzieren, wodurch die Perle wie bei Nickel grau wird.

Am Kohlensodastäbchen geben die Kobaltverbindungen graues, magnetisches Metall, das mittels eines magnetischen Messers, wie in der Einleitung, S. 45, geschildert, von der Kohle getrennt und auf Filtrierpapier in Salzsäure gelöst und getrocknet wird. Das Papier wird hiebei blau gefärbt (Unterschied von Nickel). Fügt man dann Natronlauge hinzu und setzt es der Einwirkung des Bromdampfes aus, so entsteht schwarzes Kobalti-hydroxyd, $Co(OH)_3$.

Zink Zn. At.-Gew. = 65·38.

Ordnungszahl 30, Dichte 7·1, Atomvolumen 9·2, Schmelzpunkt 419°, Siedepunkt 916°, Wertigkeit 2, Normalpotential $E_h\ Zn/Zn^{\cdot\cdot} = -0{\cdot}76$.

Vorkommen. Zinkspat, auch Galmei genannt ($ZnCO_3$), isomorph dem Calcit ($CaCO_3$) usw.; Kieselzinkerz ($Zn_2SiO_4 + H_2O$), rhombisch, hemimorph, auch Hemimorphit genannt; Rotzinkerz (ZnO), hexagonal, und Franklinit [$(Fe, Mn)_2\ O_4$] (Zn, Fe, Mn), regulär.

Das wichtigste Zinkerz ist die Zinkblende (ZnS), regulär, tetraedrisch-hemiedrisch. Das Schwefelzink ist isodimorph:

Blendengruppe (regulär, tetraedr.-hemiedr.)		Wurzitgruppe (hexagonal, rhomboedr.-hemiedrisch)	
Zinkblende	ZnS	Wurzit	ZnS
—	CdS	Greenockit	CdS
Manganblende ...	MnS	—	MnS
Troilit	FeS	Magnetkies	FeS
—	NiS	Haarkies	NiS
—	NiAs	Rotnickelkies	NiAs
—	NiSb	Breithauptit	NiSb

Das metallische Zink ist bläulichweiß. Bei niedriger Temperatur und bei ca. 200° ist es so spröde, daß es pulverisiert werden kann, bei 110—150° ist es duktil und läßt sich zu Draht ausziehen und zu Blech auswalzen.

Das Zink löst sich seinem unedeln Charakter entsprechend, in allen Säuren leicht auf; in Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure unter Wasserstoffentwicklung:

$$Zn + 2\,H^{\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + H_2$$

Salpetersäure löst es unter Bildung von Nitrat; dabei wird kein Wasserstoff entwickelt, sondern dieser wird verbraucht zur

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reduktion der überschüssigen Salpetersäure. Die Reduktionsprodukte sind verschieden, je nach der Konzentration der verwendeten Säure; konzentrierte Säure wird zu Stickoxyd (NO), verdünnte zu Ammoniak reduziert.

Wie das Aluminium, so löst sich auch das Zink in Kali- und Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Salzen, Zinkaten:

$$Zn + OH' + H_2O \rightarrow \left(Zn \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}\right)' + H_2$$

Das Zink bildet nur ein Oxyd **ZnO**. Dasselbe stellt ein weißes, unschmelzbares Pulver dar, das in der Hitze gelb, beim Erkalten wieder weiß wird. In Säuren löst es sich leicht unter Bildung des zweiwertigen Zinkions.

Die meisten Zinksalze sind weiß. In Wasser lösen sich das Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat, die übrigen sind darin unlöslich, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kalium- und Natriumhydrat fällen weißes, gallertartiges Zinkhydroxyd:

$$Zn'' + 2\,OH' \rightarrow Zn(OH)_2$$

leicht löslich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Zinkaten:[1])

$$Zn(OH)_2 + OH' \rightarrow H_2O + \left(Zn \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}\right)'$$

Das Zinkhydroxyd verhält sich daher wie das Aluminiumhydroxyd nicht nur als Base, sondern auch als schwache Säure.

Durch Kochen einer verdünnten Lösung eines Zinkats findet Hydrolyse statt; das Zinkhydroxyd fällt teilweise aus:

$$\left(Zn \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}\right)' + HOH \rightleftarrows Zn(OH)_2 + OH'$$

Enthält die Lösung viel Kalium- oder Natriumhydroxyd, so findet keine Abscheidung von Zinkhydroxyd statt.

2. Ammoniak fällt aus ammonsalzfreien, neutralen Lösungen Zinkhydroxyd:

$$Zn'' + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2\,NH_4^{\cdot}$$

---

[1]) F. Foerster und O. Günther (Z. f. Elektroch. 6 (1900), S. 301) haben das Natriumzinkat $Zn \begin{matrix} -ONa \\ -OH \end{matrix} + 3\,H_2O$ in Form von seidenglänzenden Nadeln aus solchen Lösungen erhalten.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

In Gegenwart von Ammonsalzen reicht die resultierende Alkalität zur Fällung des Hydroxyds nicht aus, wie bei den übrigen zweiwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

Das Zinkhydroxyd löst sich außerdem in einem Überschuß von Ammoniak, unter Bildung von komplexem Zinkammoniumhydroxyd:

$$Zn(OH)_2 + 6\,NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_6](OH)_2$$

3. **Alkalikarbonate** fällen weißes, basisches Karbonat von wechselnder Zusammensetzung wie bei Magnesium (S. 83).

4. **Ammonkarbonat** ebenso, nur ist der Niederschlag im Überschuß unter Bildung des Ammoniakkomplexes löslich. Anwesenheit von Ammonsalzen verhindert die Fällung.

5. **Bariumkarbonat** fällt in der Kälte kein Zink, beim Kochen wird alles Zink als basisches Karbonat gefällt.

6. **Natriumphosphat** fällt gallertartiges, tertiäres Zinkphosphat, das bald kristallinisch wird und sich in Säuren und Ammoniak löst:

$$2\,HPO_4'' + 3\,Zn'' \rightleftarrows Zn_3(PO_4)_2 + 2\,H^+$$

7. **Schwefelwasserstoff** fällt aus essigsaurer Lösung das Zink als weißes Sulfid quantitativ aus. Das in der Hitze gefällte Sulfid ist grobkörniger als das in der Kälte gefällte, und läßt sich daher besser filtrieren. In Essigsäure ist das Zinksulfid unlöslich, dagegen löslich in Mineralsäure, vorausgesetzt, daß diese in genügender Konzentration vorhanden ist. Leitet man in eine neutrale Lösung von Zinkchlorid oder Zinksulfat Schwefelwasserstoff ein, so entsteht Zinksulfid und freie Mineralsäure:

$$Zn + H_2S \rightleftarrows 2\,H^+ + ZnS$$

Die Reaktion ist daher umkehrbar.[1])

In essigsaurer Lösung ist sie schon wenige Minuten nach der Sättigung mit Schwefelwasserstoff quantitativ. Nach W. D. Treadwell wird das Zink aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, wenn die Gesamtacidität 0·067 normal nicht übersteigt (d. h. 100 *ccm* der Lösung dürfen nicht mehr als 3·35 *ccm* 2-normal Salzsäure enthalten) und man der Bildung des Niederschlages einige Stunden Zeit gibt.[2]) Dies gilt für Zinkmengen bis zu 0·1 *g* Zink; bei größeren Zinkmengen vermehrt sich während der Fällung die Säurekonzentration der Art, daß die Fällung nicht mehr quan-

[1]) Vgl. L. Brunner, Theorie der H_2S-Fällung der Metalle, Bull. de l'academie des sciences de Cracovie, Juli 1906, S. 603. Vgl. auch S. Glixelli, Z. f. anorgan. Ch. **55** (1907), S. 297.

[2]) Vgl. D. Chervet Diss. Zürich 1923, E. T. H. S. 34 ff.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

titativ wird, wenn man die Lösung nicht weiter mit Wasser verdünnt oder Alkaliacetat hinzufügt.

Aus schwefelsaurer Lösung fällt Schwefelwasserstoff das Zink bei noch größerer Säurekonzentration, als aus salzsaurer Lösung. Die maximale Säurekonzentration beträgt 0·2-normal, d. h. 100 *ccm* der Lösung dürfen nicht mehr als 10·5 *ccm* 2-normaler Schwefelsäure enthalten. Will man aus 4·399 *g* $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ (= 1 *g* Zn) das Zink mittels H_2S quantitativ als ZnS ausfällen, so muß man das Salz in mindestens 150 *ccm* Wasser lösen, in der Hitze H_2S bis zum Erkalten einleiten, 12 Stunden stehen lassen und dann filtrieren. Setzt man aber der Lösung NaCl oder NH_4Cl hinzu, so wird die Fällung nicht quantitativ.

Das aus alkalischer Lösung mit Schwefelammonium gefällte Zinksulfid läßt sich schlecht filtrieren. Die erhaltenen Flocken von Zinksulfid stehen mit einer sehr fein verteilten kolloidalen Form des Niederschlages in einem Gleichgewicht. Beim Filtrieren geht das kolloidale Zinksulfid selbst durch feinporige Papierfilter hindurch. Beim Waschen des zurückgehaltenen Niederschlages mit reinem Wasser tritt erneute Solbildung ein, so daß die Filtration unmöglich wird.

Es gelingt aber leicht durch Erwärmen der Lösung und Zusatz von einigen Grammen Ammonsalz das Zinksulfid vollständig auszuflocken. Nun läßt sich der Niederschlag leicht filtrieren und mit ammonsalzhaltigem Wasser auswaschen. Die Ausflockung des Niederschlages wird begünstigt, wenn man die Lösung außerdem neutralisiert oder schwach ansäuert.

9. **Cyankalium** erzeugt eine weiße Fällung von Zinkcyanid, löslich im Überschuß des Fällungsmittels:

$$Zn^{\cdot\cdot} + 2\,CN' \rightarrow Zn(CN)_2$$
$$\text{und } Zn(CN)_2 + 2\,CN' \rightarrow [Zn(CN)_4]''$$

Das Kaliumzinkcyanid wird durch Säuren und Alkalisulfide leicht zersetzt.

$$[Zn(CN)_4]'' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,HCN + Zn(CN)_2$$
$$\text{und } Zn(CN)_2 + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,HCN + Zn^{\cdot\cdot}$$
$$[Zn(CN)_4]'' + HS' + NH_3 \rightarrow 4\,CN' + NH_4^{\cdot} + ZnS$$

10. **Ferrocyankalium** fällt weißes Zinkkaliumferrocyanid

$$2\,Fe(CN)'''' + 2\,K^{\cdot} + 3\,Zn^{\cdot\cdot} \rightarrow Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Da sich das Alkali an der Bildung des Niederschlages beteiligt, hängt seine Zusammensetzung auch von der Natur und Konzentration des anwesenden Alkalis ab Lithium und Natrium gehen nicht in den Niederschlag, Kalium und Rubidium mit je einem Ion auf ein Ferrocyanion und Cäsium mit der doppelten Menge. In der Reihe vom Lithium zum Cäsium steigt entsprechend auch die flockende Wirkung, welche mit äquivalenten Zusätzen zu kolloiden Lösungen von Schwermetallferrocyaniden verursacht wird.

Auch bei vielen andern Schwermetallsalzen mit großen, wasserhaltigen Anionen kann man einen analogen Basenaustausch beobachten.[1])

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, erhält man, wegen der leichten Flüchtigkeit des Zinks, kein Metallkorn, sondern einen Oxydbeschlag, der in der Hitze gelb, in der Kälte weiß ist.

Zinkoxyd oder solche Zinkverbindungen, welche beim Glühen in Oxyd übergehen, geben, mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und geglüht, eine grüne unschmelzbare Masse: Rinnmanns Grün. Man führt diese Reaktion aus, wie bei Aluminium (S. 121) angegeben.

Trennung der Metalle der III. Gruppe von den Alkalien und alkalischen Erden.

Die Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe von denen der Alkalien und Erdalkalien geschieht durch Fällung mittels Schwefelammonium bei Gegenwart von Salmiak. Enthält aber die zu untersuchende Lösung Phosphorsäure, Oxalsäure oder auch viel Borsäure, so würden durch Ammoniak resp. Ammonsulfid Calcium, Strontium, Barium und Magnesium als Phosphate resp. Oxalate oder Borate mit den Gliedern der Schwefelammoniumgruppe niedergeschlagen werden. Dieser besondere Fall wird beim „Gang der Analyse“ näher erörtert werden.

Die Trennung der Metalle der Gruppe III geschieht nach den Tabellen II, III, IV, S. 187 ff.

II. oder Schwefelwasserstoff-Gruppe.

Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn [Gold, Platin, Selen, Tellur, Vanadium, Wolfram, Molybdän, Thallium].

[1]) Vgl. W. D. Treadwell u. D. Chervet, Helv. 6, 550 (1923).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Quecksilber Hg. At.-Gew. = 200·6.

Ordnungszahl 80, Dichte 13·595, Atomvolumen 14·8, Schmelzpunkt —38·9° C, Siedepunkt 356·7° C., Wertigkeit 1 und 2, Normalpotentiale: E_h $Hg/Hg_2^{\cdot\cdot} = 0{\cdot}80$ E_h $Hg/Hg^{\cdot\cdot} = 0{\cdot}86$.

Vorkommen. Das Quecksilber kommt in der Natur hauptsächlich als rhomboedrisch kristallisierender Zinnober HgS vor, und zwar deuten alle Lagerstätten des Zinnobers auf dessen Abscheidung aus aufsteigenden Quellen. Nach G. F. Becker[1]) scheidet sich der Zinnober aus gelöstem Sulfosalz aus. Fast überall findet man neben Zinnober auch gediegenes Quecksilber. Ferner kommt Quecksilber als Bestandteil mancher Fahlerze vor und manchmal in sehr geringer Menge in Pyriten, was für die Darstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren sehr schädlich ist.

Das metallische Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall.

Als edles Metall kann das Quecksilber nur von stark oxydierenden Säuren gelöst werden. Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird es nicht gelöst, dagegen von konzentrierter Schwefelsäure. Die Auflösung zu Merkurisulfat geht nach folgendem Schema:

$$Hg + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_2O + SO_2 + Hg^{\cdot\cdot} + SO_4''$$

Bromwasserstoffsäure greift das Quecksilber kaum an; in Jodwasserstoffsäure löst sich das Metall leicht unter Wasserstoffentwicklung:

$$Hg + 4\,HJ \rightarrow [HgJ_4]H_2 + H_2$$

Das eigentliche Lösungsmittel für Quecksilber ist die Salpetersäure, welche das Metall leicht unter Bildung von Merkurinitrat auflöst:

$$3\,Hg + 8\,H^{\cdot} + 2\,NO_3' \rightarrow 3\,Hg^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O + 2\,NO$$

In Berührung mit metallischem Quecksilber wird das Merkuriion weitgehend zu Merkuroion reduziert nach der Gleichung:

$$Hg^{\cdot\cdot} + Hg \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot}$$

wobei sich das Verhältnis $Hg_2^{\cdot\cdot}/Hg^{\cdot\cdot} = 120$ einstellt.

Von Chlor wird Quecksilber zunächst unter Bildung von Kalomel Hg_2Cl_2 angegriffen. Mit überschüssigem Chlor bildet sich dann weiter Merkurichlorid $HgCl_2$ (Sublimat).

Das Quecksilber bildet zwei Oxyde:

das gelbe und rote Mercurioxyd HgO und
das schwarze Mercurooxyd Hg_2O.

[1]) Geology of the Quicksilver Deposits of the Pacific slope, Washington 1888.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Tabelle II.

Trennung von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink.

Man versetzt die zum Sieden erhitzte und schwach saure, salmiakhaltige Lösung tropfenweise mit frisch bereitetem Schwefelammonium, bis keine weitere Fällung entsteht, filtriert und wäscht dreimal mit Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelammonium zugefügt hat, aus. Die erhaltenen Sulfide „klatscht" man in eine Porzellanschale ab, übergießt mit kalter doppeltnormaler Salzsäure, rührt mit einem Glasstabe um, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt wird, und filtriert.

Rückstand (CoS, NiS).

Man prüft den Rückstand auf Kobalt, indem man eine kleine Probe in der Boraxperle erhitzt:

Eine blaue Perle zeigt Kobalt an.

Zur Prüfung auf Nickel löst man eine kleine Probe des Sulfids in wenigen Tropfen Königswasser, dampft zur Trockene, löst in wenig Wasser, fügt Cyankalium tropfenweise bis zur völligen Lösung des entstehenden Niederschlages zu, fügt 2—3 *ccm* Natronlauge hinzu und leitet in die kalte Lösung Chlor ein (vgl. Seite 169). Bei Anwesenheit von Nickel entsteht nach wenigen Minuten eine schwarze Fällung von $Ni(OH)_3$.

Noch besser lassen sich geringe Nickelmengen nach der Tschugaeffschen Reaktion (Seite 172) nachweisen. Man versetzt die wässerige Lösung des Eindampfrückstandes mit 1 *ccm* einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim, kocht und fügt etwas Ammoniak hinzu; eine rosenrote Fällung zeigt Nickel an.

NB. War beim Prüfen auf Kobalt die Perle braun, so ist die Anwesenheit des Nickels erwiesen; eine weitere Prüfung ist unnötig. Es können aber geringe Kobaltmengen zugegen sein. Um diese zu konstatieren, löst man eine größere Menge des Niederschlages in Königswasser, verdampft zur Trockene, löst in möglichst wenig Wasser, fügt eine konzentrierte Kaliumnitritlösung hinzu, säuert mit Essigsäure an und läßt 12 Stunden stehen. Ein gelber kristallinischer Niederschlag von $[Co(NO_2)_6]K_3$ zeigt Kobalt an.

Noch besser lassen sich geringe Kobaltmengen nach der Vogelschen Reaktion nachweisen. Zu diesem Zwecke versetzt man die wässerige Lösung des Eindampfrückstandes mit einer konzentrierten Lösung von Ammonrhodanat und schüttelt mit einigen Kubikzentimetern einer Mischung von 1 Teil Amylalkohol und 10 Teilen Äther aus. Färbt sich die obenauf schwimmende Amylalkoholätherlösung blau, so ist Kobalt anwesend.

Lösung ($MnCl_2$, $ZnCl_2$ und Spuren von $NiCl_2$).

Man kocht die Lösung bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches, fällt mit starker Kalilauge und filtriert:

Niederschlag [$Mn(OH)_2$ mit wenig $Ni(OH)_2$]. **Lösung** [$Zn(OK)_2$]

a) Man löst in wenig Salzsäure, verdampft zur Trockene, löst in wenig Wasser, fügt einige Tropfen Cyankalium hinzu, verdünnt stark mit Wasser, fügt $(NH_4)_2S$ hinzu und kocht:

Eine fleischrote Fällung von MnS zeigt Mangan an.

b) Man löst eine kleine Probe des Niederschlages in konzentrierter Salpetersäure, fügt eine Messerspitze Bleiperoxyd hinzu, kocht und verdünnt mit etwas Wasser.

Die überstehende Lösung färbt sich bei Gegenwart von Mangan rot.

c) Man schmilzt eine kleine Probe des Niederschlages mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech.

Die Schmelze erscheint bei Anwesenheit von Mangan grün.

Löst man die grüne Schmelze in wenig Wasser und säuert mit einigen Tropfen Essigsäure an, so färbt sich die grüne Lösung rot.

Man säuert mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein:

Ein weißer Niederschlag von ZnS zeigt Zink an.

Der Niederschlag wird filtriert, gewaschen und ein kleiner Teil desselben auf Filtrierpapier, das in einer Platinspirale festgehalten wird, gebracht, mit Salpetersäure behandelt, zur Trockene verdampft, mit verdünnter Kobaltnitratlösung befeuchtet und geglüht.

Eine grüne unschmelzbare Masse (Rinnmanns Grün) zeigt Zink an (S. 185).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Tabelle III. Erste Trennung sämtlicher Glieder der Schwefelammoniumgruppe.

(Bei Anwesenheit von viel Kobalt anzuwenden.)

Die neutrale salmiakhaltige Lösung der Chloride wird bei Siedetemperatur tropfenweise mit farblosem Schwefelammonium versetzt, bis keine weitere Fällung entsteht. Man filtriert den entstandenen Niederschlag, bestehend aus: FeS, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$, UO_2S, MnS, CoS, NiS, ZnS ab und behandelt mit kalter, doppeltnormaler Salzsäure in einer Porzellanschale, rührt um, bis keine Schwefelwasserstoffentwickiung mehr auftritt, und filtriert.

A. **Rückstand** [CoS, NiS]. *B.* **Lösung** [$FeCl_2$, UO_2Cl_2, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $MnCl_2$, (Spuren $NiCl_2$), $ZnCl_2$].

Nach Tabelle II zu untersuchen.

Man dampft auf 1—2 *ccm* ein, oxydiert mit 1 *ccm* konz. Salpetersäure, fügt 20 *ccm* 30%ige Natronlauge hinzu, kocht 2—3 Minuten, fügt 20 *ccm* Wasser hinzu und filtriert.[1])

C. **Rückstand** [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $U_2O_7Na_2$, $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$]. *D.* **Lösung** [AlO_2Na, $Zn(ONa)_2$].

Man löst in möglichst wenig konz. Salzsäure, verdünnt ein wenig mit heißem Wasser und kocht mehrere Minuten, fügt Chlorammonium hinzu, fällt kochend mit Ammoniak, bis letzteres eben vorwaltet, und filtriert möglichst rasch.

E. **Niederschlag** [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $(NH_4)_2$ U_2O_7]. *F.* **Lösung** [$MnCl_2$ und Spuren $NiCl_2$].

Man säuert mit Salzsäure an, fügt Ammoniak im Überschuß hinzu und filtriert.

G. Niederschlag [$Al(OH)_3$]. *H.* Lösung [$Zn(NH_3)_6Cl_2$].

Man löst in möglichst wenig konz. HCl, fügt viel Ammoniumkarbonat hinzu, erwärmt bis zum beginnenden Sieden (ja nicht lange kochen!) u. filtriert:

L. **Niederschlag** [$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$]. *M.* **Lösung** [$UO_2(CO_3)_3$] $(NH_4)_4$.

Mangan wird nach Tabelle II, Seite 187, nachgewiesen.

Der weiße, gallertartige Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Aluminium an. Man bestätigt durch die Thénards Blau-Reaktion, Seite 121.

Man säuert mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. Ein weißer Niederschlag von ZnS zeigt Zink an. Man bestätigt durch die Rinnmanns Grün-Reaktion, Tabelle II, Seite 187.

Eisen und Chrom werden nach Tabelle I, Seite 153, nachgewiesen.

Uran wird nach Tabelle I, Seite 153, nachgewiesen.

[1]) Nach dieser von Dr. Carl Mayr ausgearbeiteten Vorschrift gelingt es leicht 1 *mg* Zink bei Gegenwart von 0·1 *g* Fe-Al-Cr und Mn sicher nachzuweisen.

Tabelle IV. Zweite Trennung sämtlicher Glieder der Schwefelammoniumgruppe.

(Bei Anwesenheit von nur wenig Kobalt oder bei Abwesenheit desselben anzuwenden.)

Die Metalle seien als Chloride zugegen. Man oxydiert mit etwas Salpetersäure, um eventuell vorhandenes Ferrosalz zu Ferrisalz[1]) zu oxydieren. Nach der Oxydation erhitzt man längere Zeit zum Sieden, um alles freie Chlor[2]) zu verjagen, fügt 20 *ccm* Chlorammoniumlösung hinzu, fällt bei Siedetemperatur mit möglichst wenig Ammoniak und filtriert rasch.

A. **Niederschlag** [$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $U_2O_7(NH_4)_2$].[3]) *B.* **Lösung** [$MnCl_2$, $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$].

Man löst in möglichst wenig konz. Salzsäure, verdünnt etwas mit Wasser, fällt mit überschüssigem Natronhydrat und filtriert:

C. **Niederschlag** [$Fe(OH)_4$, $Cr(OH)_3$, $Na_2U_2O_7$]. *D.* **Lösung** [AlO_2Na].

Wird nach Tabelle III *E*, Seite 188, untersucht.

Man säuert mit Salzsäure an und fällt mit Ammoniak: Eine weiße, gallertartige Fällung zeigt Aluminium an. Man bestätigt durch die Thénards Blau-Reaktion, S. 121.

Man fällt mit farblosem Schwefelammonium und filtriert:

E. **Niederschlag** [MnS, ZnS, NiS, CoS]. *F.* **Lösung**

Man verarbeitet den Niederschlag nach Tabelle II, Seite 187.

Die Lösung enthält nur Glieder der folgenden Gruppen; sie wird hier nicht weiter berücksichtigt.

[1]) Man erkennt, ob die Oxydation des Ferrosalzes vollständig ist, indem man eine herausgenommene Probe mit Ferricyankalium versetzt, wobei keine Spur von Blau- oder Grünfärbung (Turnbulls Blau) entstehen darf. Man führt diese Reaktion auf einem Porzellantiegeldeckel aus.

[2]) Freies Chlor, entstanden durch die Einwirkung der Salpetersäure auf vorhandene Salzsäure oder Chloride. Entfernt man das Chlor nicht, so fällt das Mangan (Nickel und Kobalt) auf Zusatz von Ammoniak mit dem Eisenhydroxyd als $Mn{=}O{<}^{OH}_{OH}$, $Ni(OH)_3$ und $Co(OH)_3$ aus.

[3]) Bei Anwesenheit von viel Mangan enthält dieser Niederschlag immer etwas davon; es ist dann anzuraten, die durch Ammoniak entstehende Fällung zu filtrieren, zu waschen, dann in Salzsäure zu lösen, die Lösung einige Minuten zu kochen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Das Filtrat der zweiten Fällung fügt man zu Lösung B.

Noch viel schlimmer als Mangan verhält sich Kobalt. Dieses läßt sich, wenn in bedeutender Menge zugegen, sogar nach viermaliger Fällung nicht mittels Ammoniak vom Eisen etc. trennen, weil die ammoniakalische Lösung sehr rasch Sauerstoff aus der Luft anzieht, wodurch sich $Co(OH)_3$ bildet. In diesem Falle ist es immer besser, die Trennung nach Tabelle III vorzunehmen.

Beide Oxyde sind Basenanhydride, von denen sich zwei Salzreihen ableiten:

die Mercurisalze, welche das $Hg^{\cdot\cdot}$ — Ion, und
die Mercurosalze, welche das $Hg_2^{\cdot\cdot}$ — Ion enthalten.

A. Mercurisalze.

Die Mercurisalze sind meistens farblos. Das Jodid ist rot und gelb. Durch Erhitzen des roten, tetragonal kristallisierenden Quecksilberjodids erhält man ein gelbes Sublimat, bestehend aus rhombischen Nadeln, welche allmählich in die rote tetragonale Modifikation übergehen; rasch, ja fast sprungweise erfolgt dieser Übergang durch Reiben. Dies ist eine allgemeine Eigenschaft isodimorpher Körper; die symmetrischere Form ist bei niedriger Temperatur die beständigere.

Das Sulfid ist schwarz oder rot und sehr schwer löslich.

Die Löslichkeit der Halogenide nimmt vom Chlorid zum Jodid stark ab. Diese Salze zeigen anormale Dissociation. Sie sind nur sehr wenig in Ionen gespalten. Verschwindend klein ist die Dissociation beim Merkuricyanid. Der wenig polare Charakter dieser Salze macht sich dann auch in den Löslichkeitsverhältnissen der Merkurihalogenide bemerkbar:

100 Teile Wasser lösen

bei	10^0	20^0	50^0	80^0	100^0	
	6·57	7·39	11·34	24·3	53·96	g $HgCl_2$

In salzsäurehaltigem Wasser ist das Mercurichlorid viel leichter löslich als in Wasser, und zwar nimmt die Löslichkeit mit der Konzentration der Salzsäure zu, infolge der Bildung der komplexen Säure $[HgCl_4]H_2$. Ebenso leicht löst es sich in Alkalichloridlösungen, unter Bildung sehr beständiger Salze von der Zusammensetzung $[HgCl_4]X_2$.

In Alkohol und Äther ist das Mercurichlorid viel leichter löslich als in Wasser; 1 Teil Salz löst sich in 3 Teilen Alkohol und in 15·1 Teilen Äther auf.

Das Mercuribromid ist schwer löslich in Wasser (94 Teile Wasser lösen bei 9^0 1 Teil des Bromids), leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Äther. Das Jodid ist noch schwerer löslich.

Mit Halogenion bildet Merkuriion ziemlich beständige Komplexe Anionen, vorwiegend $(HgX_4)''$.

Charakteristisch für die ionisierenden Quecksilbersalze ist die Leichtigkeit, mit der sie hydrolytisch gespalten werden unter Bildung

von schwerlöslichen basischen Salzen. So zerfällt das Merkurisulfat mit viel Wasser, besonders leicht in der Wärme in ein gelbes, unlösliches, basisches Salz:

$$3\,Hg^{\cdot\cdot} + SO_4'' + 2\,H_2O \rightleftarrows OHg_2SO_4 \cdot HgO + 4\,H^{\cdot}$$

Auch das Mercurinitrat erleidet mit Wasser hydrolytische Spaltungen, unter Bildung von wenig löslichen, basischen Salzen:

$$Hg^{\cdot\cdot} + NO_3' + H_2O \rightleftarrows Hg\begin{matrix}-OH\\-NO_3\end{matrix} + H^{\cdot}$$

oder $$2\,Hg^{\cdot\cdot} + NO_3' + 2\,H_2O \rightleftarrows OHg_2\begin{matrix}-OH\\-NO_3\end{matrix} + 3\,H^{\cdot}$$

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende Lösungen von Mercurichlorid und Mercurinitrat.

1. **Kaliumhydroxyd** fällt gelbes Mercurioxyd:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightarrow HgO + H_2O$$
$$HgCl_2 + 2\,OH' \rightarrow HgO + H_2O + 2\,Cl'$$

Die Hydroxyde der edlen Metalle sind äußerst unbeständig; sie spalten meist in der wässerigen Lösung Wasser ab und gehen in wasserfreies Oxyd über.

Fügt man zu einer Mercurichloridlösung Kalilauge in ungenügender Menge, so entsteht eine rotbraune Fällung von basischem Chlorid:

$$2\,HgCl_2 + 2\,OH' \rightarrow H_2O + OHg_2Cl_2 + 2\,Cl'$$
und $$3\,HgCl_2 + 4\,OH' \rightarrow 2\,H_2O + OHg_2Cl_2 \cdot HgO + 4\,Cl'$$

Das Mercurioxyd ist leicht löslich in Säuren, Alkalisulfiten, Alkalicyaniden und Alkalisulfiden bei Gegenwart von Alkalihydroxyden.

2. **Ammoniak** erzeugt in einer Lösung von Mercurichlorid eine weiße Fällung von Mercuriamidochlorid:

$$Hg\begin{matrix}-\overline{|Cl}\\-Cl\end{matrix} + \overline{H|}\begin{matrix}|NH_2|\\NH_3\end{matrix} \rightarrow NH_4^{\cdot} + Cl' + Hg\begin{matrix}-NH_2\\-Cl\end{matrix}$$

Diese Verbindung, das sogenannte „unschmelzbare Präzipitat", verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Es ist löslich in Säuren und in heißer Ammonchloridlösung, in letzterer unter Bildung des „schmelzbaren Präzipitats":

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$Hg\begin{matrix}-NH_2\\-Cl\end{matrix} + NH_4^{\bullet} + Cl' \rightarrow Hg\begin{matrix}-NH_3 - Cl\\-NH_3 - Cl\end{matrix}$$

Läßt man Ammoniak auf Mercurinitrat einwirken, so resultieren stets weiße Oxyamidoverbindungen:

$$2\,Hg'' + NO_3' + 4\,NH_3 + H_2O \rightarrow$$

$$3\,NH_4^{\bullet} + O\begin{matrix}Hg\\ \diagup\quad\diagdown\\ Hg\end{matrix}NH_2 - NO_3$$

3. **Kaliumjodid** erzeugt einen roten Niederschlag von Mercurijodid:

$$HgCl_2 + 2\,J' \rightarrow 2\,Cl' + HgJ_2$$

löslich im Überschuß von Jodkalium, unter Bildung eines farblosen komplexen Salzes:

$$HgJ_2 + 2\,J' \rightarrow [HgJ_4]''$$

Die Lösung dieses Salzes enthält keine Mercuriionen, denn sie gibt mit Kali- oder Natronlauge keine Fällung.

Die alkalische Lösung des Mercurikaliumjodids ist das Neßlersche Reagens, das zum Nachweis geringer Spuren von Ammoniak dient. Es bildet sich hiebei die braune gefärbte Verbindung: $O\begin{matrix}Hg\\ \diagup\quad\diagdown\\ Hg\end{matrix}NH_2 - J$[1]), welche sich im Überschuß der Neßlerschen Lösung mit intensiv gelber Farbe löst (vgl. S. 72).

In Wasser ist das Mercurijodid praktisch unlöslich, dagegen ist es in Alkohol erheblich löslich: 250 T. Weingeist lösen 1 T. Jodid bei gewöhnlicher Temperatur, und 50 T. Weingeist lösen 1 T. Jodid bei Siedetemperatur.

4. **Alkalikarbonat** fällt aus dem Nitrat, in der Kälte rotbraunes, basisches Karbonat:

$$4\,Hg'' + 4\,CO_3'' \rightarrow 3\,CO_2 + OHg_2 \cdot CO_3 \cdot 2\,HgO$$

das beim Kochen, unter Abgabe von Kohlendioxyd, in gelbes Mercurioxyd übergeht. Aus dem Chlorid fällt Alkalikarbonat, rotbraunes basisches Salz, welches durch Kochen mit Wasser nicht in gelbes Oxyd übergeht.

---

[1]) Nach Versuchen von W. Fisch im hiesigen Laboratorium erscheint es richtiger, den gelben Niederschlag als inneres Komplexsalz aufzufassen und wie folgt zu formulieren: $O\begin{matrix}Hg - NH_2\\ \diagup\quad\vdots\\ Hg - J\end{matrix}$

5. **Alkalibikarbonate** erzeugen in Mercurichloridlösungen keine Fällung, wohl aber mit Mercuriion:

$$4\,Hg'' + 8\,HCO_3' \rightarrow 4\,H_2O + 7\,CO_2 + OHg_2CO_3 \cdot 2HgO$$

6. **Schwefelwasserstoff** erzeugt in Mercurichloridlösungen eine weiße, durch gelb über braun in schwarz übergehende Fällung. Die weiße Verbindung entsteht nach dem Schema:

$$3\,HgCl_2 + 2\,H_2S \rightarrow 4\,H^{\cdot} + 4Cl' + \underset{\text{weiß}}{Hg_3S_2Cl_2}$$

Durch weitere Einwirkung des Schwefelwasserstoffes erhält man pas schwarze Mercurisulfid:

$$Hg_3S_2Cl_2 + H_2S \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + 3\,HgS$$

Das Quecksilbersulfid ist in verdünnten, kochenden Säuren unlöslich. Heiße starke Salpetersäure verwandelt es allmählich durch längeres Kochen in das Nitrat.

Durch Königswasser wird es leicht unter Bildung von Chlorid und Abscheidung von Schwefel gelöst:

$$3\,HgS + 6\,HCl + 2\,HNO_3 \rightarrow 3\,HgCl_2 + 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O$$

In Schwefelammonium, Kali- und Natronlauge ist das Quecksilbersulfid unlöslich, dagegen leicht löslich in Schwefelkalium:

$$HgS + S'' \rightarrow (HgS_2)''$$

Durch Wasser wird diese Verbindung vollständig hydrolytisch gespalten, indem sich Mercurisulfid, Kaliumsulfhydrat und Kaliumhydroxyd bilden:

$$(HgS_2)'' + H_2O \rightarrow OH' + HS' + HgS,$$

daher ist es stets notwendig, die Lösung des Schwefelquecksilbers, entweder mittels viel Schwefelkalium oder mit wenig Schwefelkalium und viel Kalilauge vorzunehmen; man muß die Hydrolyse zurückdrängen.

Auch durch Druck wird die Hydrolyse verhindert und so erklärt sich das Vorkommen des Zinnobers in der Natur. In der Tiefe von alkalischen Schwefelquellen entsteht die Sulfoverbindung, die, sobald sie mit dem Wasser emporsteigt und an Stellen geringeren Druckes gelangt, nach obiger Gleichung unter Abscheidung von Schwefelquecksilber zersetzt wird.

7. **Cyankalium** erzeugt in Mercurichloridlösung keine Fällung, Cyanion und Chlorion bilden mit Mercuriion eine Reihe von komplexen Anionen, z. B.

$$(HgCl_3)';\ (HgCl_4)'';\ [Hg(CN)_2Cl]';\ [Hg(CN)_2Cl_2]'';\ [Hg(CN)_4]''.$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

In konzentrierter Mercurinitratlösung erzeugt Cyankalium eine Fällung von Mercuricyanid.

$$Hg'' + 2\ CN' \rightarrow Hg(CN)_2$$

das sich in mehr Wasser und in Cyankalium löst.

Das Quecksilbercyanid ist das einzige wasserlösliche Cyanid der schweren Metalle. Es löst Quecksilberoxyd merklich auf, unter Bildung der komplexen Verbindung: $O\begin{matrix}Hg-CN\\Hg-CN\end{matrix}$ Das Quecksilbercyanid wird weder durch Alkalikarbonate noch durch ätzende Alkalien gefällt, weil das Quecksilberoxyd in Cyankalium und Cyanquecksilber löslich ist. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es nicht zersetzt, wohl aber durch Halogenwasserstoffsäuren, und zwar am schwersten durch Chlorwasserstoff, am leichtesten durch Jodwasserstoff; durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefelquecksilber.

$$Hg(CN)_2 + H_2S \rightarrow 2\ HCN + HgS$$

8. **Neutrale Alkalichromate** geben, sowohl in Mercurichlorid- als in Mercurinitratlösungen, eine gelbe Fällung von Mercurichromat, die nach einigem Stehen, rascher beim Kochen, rot wird, wahrscheinlich unter Bildung von basischem Salz.

9. **Alkalidichromate** erzeugen in Mercurichloridlösung keine, in Mercurinitratlösung eine gelbbraune Fällung.

10. **Ferrosulfat** reduziert Mercurinitrat beim Kochen zu Metall:

$$Hg'' + 2\ Fe'' \rightarrow 2\ Fe''' + Hg$$

Mercurichlorid und ebenso das Cyanid werden durch Ferrosalze nicht reduziert.

11. **Zinnchlorür** reduziert Mercurisalze zunächst zu weißem, unlöslichem Mercurochlorid (Calomel):

$$2\ HgCl_2 + Sn'' \rightarrow Sn'''' + 2\ Cl' + Hg_2Cl_2$$

und bei weiterer Einwirkung zu Metall:

$$Hg_2Cl_2 + Sn'' \rightarrow Sn'''' + 2\ Cl' + 2\ Hg$$

Das metallische Quecksilber scheidet sich hiebei als graues Pulver ab. Gießt man die überstehende Flüssigkeit ab und kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, so erhält man das Quecksilber in deutlich sichtbaren Tropfen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

12. Kupfer, Zink und Eisen reduzieren Quecksilberionen zu Metall:

$$HgCl_2 + Fe \rightarrow Fe'' + 2\,Cl' + Hg^1)$$
$$HgCl_2 + 2\,Cu \rightarrow 2\,CuCl + Hg$$

Bringt man einen Tropfen Quecksilbersalzlösung, sei es Mercuro- oder Mercurisalz, auf ein Stück blankes Kupferblech, so entsteht ein grauer Fleck, der nach dem Trocknen und Reiben silberglänzend wird.

13. Diphenylcarbazid ($OC(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$). Eine gesättigte alkoholische Lösung erzeugt in neutralen Quecksilbersalzlösungen eine intensive Violettfärbung. Die Reaktion ist nicht eindeutig. Nach A. Stock und E. Pohland[2]) lassen sich noch 5.10^{-4} mg Hg in 2 *ccm* Lösung nachweisen.

B. Mercurosalze.

Die Mercurosalze enthalten alle die zweiwertige Mercurogruppe: —Hg—Hg— und gehen mehr oder weniger leicht, unter Abspaltung von Metall, in Mercurisalze über. Die sauerstoffhaltigen Salze werden, wie die Mercurisalze, in wässeriger Lösung leicht in basische Salze verwandelt, so zerfällt das Nitrat nach der Gleichung:

$$O_3N—Hg—Hg—NO_3 + HOH \rightleftarrows H' + NO_3' + O_3N—Hg—Hg—OH$$

Das Mercurochlorid (Calomel) ist unlöslich in Wasser und Salzsäure, löslich in Salpetersäure und Königswasser.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kalilauge erzeugt eine schwarze Fällung von Mercurooxyd:

$$Hg_2'' + 2\,OH' \rightarrow \begin{matrix} Hg \\ | \\ Hg \end{matrix}\!\!>O + H_2O$$

2. Ammoniak erzeugt eine Fällung von Mercuriaminsalz und schwarzem metallischem Quecksilber:

$$2\,Hg'' + NO_3' + NH_3 + 3\,OH' \rightarrow$$
$$O\!<\!\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\!\!>NH_2 - NO_3 + 2\,Hg + 2\,H_2O$$

---

[1]) Diese Reaktion wird verwendet, um neben FeO metallisches Eisen nachzuweisen (vgl. S. 141).

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 39, 792 (1926), 41, 546 (1928).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Daß diese Fällung wirklich metallisches Quecksilber enthält, kann man leicht konstatieren, indem man etwas davon auf reines Gold reibt, wodurch silberglänzendes Goldamalgam entsteht.

Das Chlorid gibt mit Ammoniak Mercuriaminsalze, unter Abscheidung von Quecksilber:

$$Cl - Hg - Hg - Cl + 2\,NH_3 \rightarrow NH_4^{\cdot} + Cl' + Hg\begin{matrix}-NH_2\\-Cl\end{matrix} + Hg$$

Durch Kochen des schwarzen Niederschlages mit verdünnter Salzsäure oder konzentrierter Chlorammoniumlösung geht das Mercuriaminsalz in Lösung, unter Hinterlassung von Quecksilbertropfen.

3. **Alkalikarbonate** geben zuerst eine gelbliche Fällung von basischem Karbonat, das rasch grau wird, indem es beim Erhitzen in Mercurioxyd, metallisches Quecksilber und Kohlendioxyd zerfällt:

$$Hg_2'' + CO_3'' \rightarrow HgO + CO_2 + Hg$$

4. **Ammonkarbonat** erzeugt dieselben Fällungen wie Ammoniak.

5. **Schwefelwasserstoff** erzeugt sofort eine schwarze Fällung von Mercurisulfid und Quecksilber (Unterschied von Mercurisalzen):

$$Hg_2'' + S'' \rightarrow HgS + Hg$$

Der schwarze Niederschlag löst sich nicht vollständig in Schwefelkalium; das Quecksilber bleibt ungelöst, dagegen löst es sich in Alkalipolysulfid unter Reduktion desselben zu normalem Sulfid und Bildung von Sulfosalz:

$$Hg + HS_2' + OH' \rightarrow H_2O + HgS_2''$$

6. **Salzsäure und lösliche Chloride** fällen weißes Mercurochlorid (Calomel):

$$Hg_2'' + 2\,Cl' \rightarrow Hg_2Cl_2$$

unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in starker Salpetersäure und in Königswasser, ebenso in heißer konzentrierter NaCl-, KCl- und NH_4Cl-Lösung, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, unter Bildung von sehr beständigem Komplexsalz:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,Cl' \rightarrow [HgCl_4]'' + Hg$$

Natronlauge erzeugt in dieser Lösung keine Fällung von HgO.

Auch durch längeres Kochen des Calomels mit Wasser wird es grau, indem es in geringer Menge in Mercurichlorid und Quecksilber zerfällt.

Durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure geht es sehr langsam in Mercurisulfat über, wobei ein Teil der Schwefelsäure zu SO_2 reduziert wird.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

7. **Neutrales Kaliumchromat** fällt in der Hitze rotes Mercurochromat:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + CrO_4'' \rightarrow Hg_2CrO_4$$

8. **Jodkalium** fällt grünes Mercurojodid:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,J' \rightarrow Hg_2J_2$$

löslich im Überschuß des Fällungsmittels, unter Bildung von Mercurikaliumjodid und Abscheidung von Quecksilber

$$Hg_2J_2 + 2\,J' \rightarrow (HgJ_4)'' + Hg$$

9. **Cyankalium** fällt metallisches Quecksilber unter Bildung von löslichem Mercuricyanid:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,CN' \rightarrow Hg(CN)_2 + Hg$$

Diese korrelative Oxydation und Reduktion von Mercuroion, die wir schon wiederholt angetroffen haben, wird verständlich wenn man bedenkt, daß 0·8% Mercuriion neben Mercuroion mit metallischem Quecksilber nach

$$Hg_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + Hg$$

im Gleichgewicht stehen. Werden nun die Mercuriionen vor den Mercuroionen durch Fällung oder Komplexsalzbildung entfernt, so muß ein Zerfall von Mercuroion in Mercuriion und Quecksilber eintreten.

Reaktionen des Quecksilbers auf trockenem Wege.

Die meisten Quecksilberverbindungen sublimieren beim Erhitzen im Glührohr:

Mercurichlorid[1]) schmilzt zuerst und geht dann leicht in Dampf über, der sich an den kälteren Wandungen kristallinisch kondensiert.

Mercurochlorid sublimiert; das Sublimat ist fast weiß, ein wenig ins Graue spielend, indem es in geringer Menge unter Abspaltung von Quecksilber in Mercurichlorid übergeht.

Das Mercurijodid liefert ein gelbes Sublimat, welches beim Reiben mit einem Glasstab rot wird.

Die Sauerstoffverbindungen liefern alle (mehr oder weniger vollständig) Metall.

---

[1]) Mercurichlorid schmilzt bei 265° und siedet bei 307°.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Das Sulfid liefert ein schwarzes Sublimat.

Alle Quecksilberverbindungen, mit Soda gemischt und im Glührohr erhitzt, liefern einen grauen Spiegel, bestehend aus feinen Tröpfchen Quecksilber. Um die Tröpfchen bequem sehen zu können, wickelt man etwas Fließpapier um einen Glasstab und reibt damit den Spiegel. Die kleinen Tröpfchen fließen dann zusammen zu größeren Tropfen, die am Papier haften und aus dem Glase entfernt werden können.

Nachweis des Quecksilbers in Harn.[1])

500 bis 1000 *ccm* des Harns versetzt man mit 0·5% Salz oder Schwefelsäure, fügt 0·5 *g* Kupferwolle hinzu und hält unter Rührung während 10 bis 15 Minuten auf 60 bis 80° C. Besser ist es, die heiße Lösung langsam über die Kupferwolle, die sich in einem Reagensglas mit Hahn befindet, zirkulieren zu lassen. Das Quecksilbersalz wird durch das Kupfer reduziert und als Amalgam an das Kupfer gebunden. Man bringt die mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene trockene Kupferwolle in ein 0·5 *cm* weites Reagensglas aus schwerschmelzbarem Glas, das man etwa 5 *cm* von der Probe entfernt zu einer 1 *mm* weiten Kapillare auszieht. Nach dem Erkalten erhitzt man die Kupferwolle auf dunkle Rotglut. Das Quecksilber destilliert ab und setzt sich an den kälteren Teilen der Kapillare in feinen Tröpfchen ab, die als grauer Metallspiegel erscheinen. Ist die Quecksilbermenge bedeutend, z. B. mehr als 1 *mg*, so kann man die Tröpfchen Quecksilber deutlich mit der Lupe erkennen. Bei Mengen unter 1 *mg* läßt sich der Spiegel kaum oder gar nicht mehr erkennen.

Um auch in diesem Fall den Spiegel sichtbar zu machen, bringt man den abgeschnittenen, das Quecksilber enthaltenden Teil des Glasrohrs sofort in ein weiteres Reagensglas, auf dessen Boden sich einige Jodkristalle befinden. Man erwärmt das Jod sehr vorsichtig, wobei die entweichenden Joddämpfe das Quecksilber in das scharlachrote Mercurijodid überführen.[2]) Nach dieser Methode lassen sich bequem noch Bruchteile von *mg* nachweisen. Bei einiger Übung kann man nach Stock[3]) noch Mengen von 10^{-4} *mg* erkennen.

Für andere Methoden zum Nachweis des Quecksilbers in

---

[1]) P. Fübringer, Ztschr. f. anal. Chem. 27, 526 (1878); A. Stock und R. Heller, Ztschr. f. angew. Chem. 39, 466 (1926).

[2]) Bei kleineren Mengen Hg entsteht vielleicht kein Jodid, sondern die Hg-Schicht wirkt als Schicht von Kernen für die Kondensation des Joddampfes.

[3]) l. c.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Harn verweise ich auf Jolles[1]), Merget[2]) und Oppenheim[3]).

Nachweis von sehr geringen Mengen Quecksilbers in Pyriten[4]).

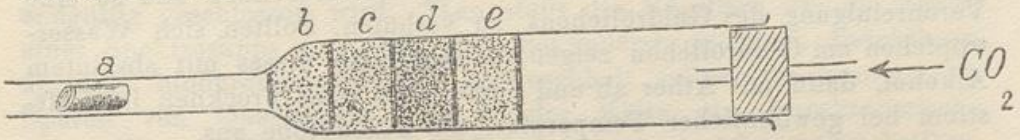


Fig. 19.

Man beschickt eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase (Fig. 19) mit einer 5 *cm* langen Schicht im Luftstrom aus geglühtem Kupferoxyd (*b*), sodann mit einer ebenso langen Schicht von im Wasserstoffstrome ausgeglühtem Eisenpulver (Ferrum pulveratum) (*c*), hierauf mit einer innigen Mischung von 10 *g* aufs feinste pulverisiertem Pyrit und 6 *g* Eisenpulver (*d*) und schließlich mit einer 2—3 *cm* langen Schicht von Eisenpulver (*e*). In den ausgezogenen engen Teil der Röhre bringt man eine Rolle Blattgold. Nun leitet man, um die Luft vollständig zu verdrängen, einen trockenen Strom CO_2 etwa 10 Minuten lang durch die Röhre, die sich in einem kleinen Verbrennungsofen befindet, erhitzt hierauf, ohne den CO_2-Strom zu unterbrechen, die CuO-Schicht (*b*) zu dunkler Rotglut, dann die Eisenschicht *c* und, hierauf langsam fortschreitend, die Schichten *d* und *e*. Hiedurch wird das Quecksilbersulfid zu Metall reduziert:

$$HgS + Fe \rightarrow FeS + Hg,$$

das sich verflüchtigt und von dem vorgelegten Blattgold (*a*) zurückgehalten wird. Schon 0·5 *mg* erzeugen eine Graufärbung des vorderen Endes des Goldröllchens. Geringere Quecksilbermengen bewirken eine kaum oder unsichtbare Farbenänderung des Goldes. Erhitzt man aber das Goldröllchen in einem trockenen Reagensglas, so gelingt es leicht, mittels der auf S. 198 beschriebenen Jodreaktion den roten Mercurijodidbeschlag zu erhalten.

Bemerkung. Beim Erhitzen des Pyrits mit metallischem Eisen im CO_2-Strom entweicht kein Schwefel, weil das Eisenbi- zu Eisenmonosulfid reduziert wird:

---

[1]) Ztschr. anal. Chem. 39, 230 (1900).
[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] 19, 444 (1889).
[3]) Ztschr. anal. Chem. 42, 431 (1903).
[4]) Eine andere Ausführungsform der Probe beschreibt Ch. H. Fulton, A Manual of Fire Assaying, 1907, S. 160. Er erhitzt das quecksilberhaltige Erz mit Eisenpulver gemischt in einem kleinen Tontiegel, der mit einer gekühlten Silberplatte zugedeckt ist. Die Kühlung geschieht am zweckmäßigsten mit einem anderen, auf das Silberblech gestellten Tiegel, durch welchen Kühlwasser durchgeleitet wird. Das Quecksilber kondensiert sich auf dem Silberblech und amalgamiert sich mit diesem. Aus der Gewichtszunahme kann die Menge des Quecksilbers auch quantitativ bestimmt werden.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$FeS_2 + Fe \rightarrow 2\,FeS,$$

das beim Erhitzen im CO_2-Strom unverändert bleibt. Die im Zersetzungsrohr enthaltene CuO-Schicht (*b*) dient dazu, etwa im Pyrit enthaltene flüchtige organische Substanzen zu verbrennen und so eine Verunreinigung des Goldröllchens zu verhüten. Sollten sich Wassertröpfchen am Goldröllchen zeigen, so spült man dieses mit absolutem Alkohol, dann mit Äther ab und führt, nach dem Trocknen im Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur, die Jodidprobe aus.

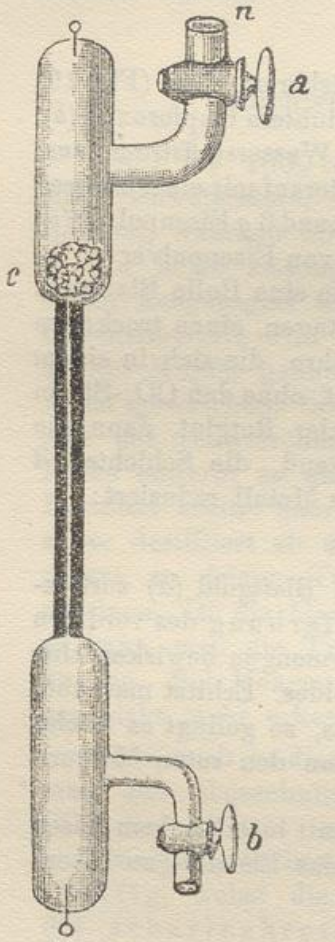


Fig. 20.

Anstatt des Goldes kann man auch ein Silberdrahtnetz verwenden, nur sieht man bei Gegenwart von Quecksilber keine Farbenänderung des Silbers, dagegen läßt sich die Jodidprobe genau wie bei der Probe (S. 198) ausführen.

Nachweis von Quecksilberdämpfen in der Luft.

Man beschickt eine kleine Glasröhre mit etwas echtem Blattgold und aspiriert die Luft des betreffenden Raumes in nicht zu raschem Tempo (ca. 1 Liter pro Minute) eine Stunde lang durch die Röhre. Unterdessen evakuiert man eine Geißlersche Röhre von nebenstehender Form (Fig. 20) mittels einer Wasserstrahlpumpe (nicht Quecksilberpumpe!) und schließt beide Hähne. Nun bringt man den Goldbausch, der, wenn Quecksilberdämpfe in dem Raum enthalten waren, das Quecksilber als Amalgam enthält, in die Röhre *n*, öffnet den mit weiter Bohrung versehenen Hahn *a* plötzlich, worauf der Goldbausch in die Röhre eingezogen wird und vor der Mündung der Kapillaröffnung bei *c* stehen bleibt. Hierauf verdrängt man die in der Geißlerröhre befindliche Luft durch Wasserstoff wie folgt. Man läßt den durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Wasserstoff 3 Minuten lang aus einem Kippschen Apparat bei *a* ein- und bei *b* austreten, schließt hierauf, ohne die Verbindung mit dem Kippschen Apparat zu lösen, die Hähne *a* und *b*, verbindet *b* mit der Wasserstrahlpumpe[1]) und evakuiert 1 bis 2 Minuten lang, schließt *b*, öffnet *a*, wodurch Wasserstoff nachströmt, schließt wiederum *a*, öffnet *b*

[1]) Zwischen Wasserstrahlpumpe und Geißlerröhre muß eine Chlorcalciumröhre eingeschaltet werden.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

und evakuiert nochmals. Dieses Nachströmenlassen von Wasserstoff und Evakuieren wiederholt man 5- bis 6mal. Jetzt ist die Luft vollständig durch Wasserstoff aus der Röhre verdrängt und nun muß 5 bis 10 Minuten lang evakuiert werden, worauf Hahn *b* endgültig geschlossen wird. Man stellt die Kapillare vor die Spalte eines Spektroskops und läßt den Sekundärstrom eines Induktionsapparats hindurchgehen. Bei Anwesenheit selbst der minimalsten Spuren von Quecksilber tritt in der Kälte die charakteristische grüne Linie 546 μμ deutlich auf und bei etwas größeren Quecksilbermengen auch die indigoblaue Linie 456 μμ. Erwärmt man den Goldbausch sorgfältig mit der Flamme eines Bunsenbrenners, so tritt das Quecksilberspektrum noch viel schärfer auf.

Bemerkung. Diese Probe ist so außerordentlich empfindlich, daß sogar blinde Versuche, die in Räumen ausgeführt werden, in denen mit Quecksilber gearbeitet wurde, sehr oft die Anwesenheit dieses Metalles zu erkennen geben.

Hat der Apparat einmal zum Nachweis von Quecksilber gedient, so muß er vor der Wiederbenützung gründlich gereinigt werden. Zu diesem Zwecke saugt man, nach Entfernung des Goldbausches, Königswasser in die Röhre und läßt es darin einige Minuten verweilen. Hierauf läßt man die Säure abfließen, spült die Röhre dreimal mit destilliertem Wasser und endlich mit absolutem Alkohol[1]) aus und trocknet, indem man Wasserstoff, der eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure passiert hat, unter gleichzeitigem Erwärmen der Röhre, 5 Minuten lang durchleitet. Bleibt nun, nach Einführung des vorher schwach geglühten Goldes und Evakuieren das Quecksilberspektrum aus, so ist der Apparat zu einem neuen Versuche vorbereitet.

Erwähnen will ich noch, daß die beiden Platindrähte in der Geißlerschen Röhre nicht mit Aluminiumspitzen versehen sein dürfen, weil Aluminium sich mit Quecksilber amalgamiert und man infolgedessen die Röhre für spätere Versuche nie quecksilberfrei machen könnte.

Blei Pb. At.-Gew. = 207·2.

Ordnungszahl 82, Dichte 11·34, Atomvolumen 18·2, Schmelzpunkt 327·4° C, Siedepunkt 1525° C, Wertigkeit 2 und 4; Normalpotential

$$E_h\ Pb/Pb'' = -0{\cdot}12,\quad E_h\ Pb''/Pb'''' = 1{\cdot}8.$$

Vorkommen: Bleiglanz oder Galenit (PbS), regulär; Cerussit oder Weißbleierz ($PbCO_3$), rhombisch, isomorph dem Aragonit ($CaCO_3$); Anglesit ($PbSO_4$), rhombisch, isomorph dem Anhydrit ($CaSO_4$), dem Cölestin ($SrSO_4$) und dem Baryt ($BaSO_4$);

[1]) Alle diese Operationen müssen in einem Raume vorgenommen werden, in dem sicher kein Quecksilber vorhanden ist.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Pyromorphit oder Grünbleierz, hexagonal, paramorph $\{Pb[(PO_4)_2Pb_3]_3\}Cl_2$ und isomorph, damit das entsprechende Bleiarseniat, der Mimetesit und das entsprechende Bleivanadat, der Vanadinit. — Ferner seien erwähnt der Wulfenit ($PbMoO_4$), tetragonal, isomorph dem Stolzit ($PbWO_4$) und der monokline Krokoit ($PbCrO_4$).

Das Blei ist ein blaugraues Metall. Es wird von allen Säuren angegriffen. Da aber die meisten Bleisalze in Wasser sehr schwer löslich sind, so überzieht sich das Metall in der Regel mit einer Salzschicht, welche es vor weiterer Einwirkung der Säure schützt. So wird Blei von verdünnter Schwefelsäure sofort nach der Gleichung:

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2$$

angegriffen. Da aber das entstandene Bleisulfat in verdünnter Schwefelsäure so gut wie unlöslich ist, so hört die Reaktion sehr bald auf. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung der „Bleikammer" in der Schwefelsäurefabrikation und der „Bleipfannen" zur Konzentration der verdünnten „Kammersäure". Diese letztere Operation darf erfahrungsgemäß nicht zu weit getrieben, die Säure darf nicht weiter als bis zu 78—82% in der Bleipfanne konzentriert werden, weil die schützende Bleisulfatdecke in heißer, konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von löslichem Bleibisulfat:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \begin{matrix} SO_4-H \\ \diagdown \\ \quad Pb \\ \diagup \\ SO_4-H \end{matrix}$$

gelöst wird, und dann die heiße konzentrierte Schwefelsäure auf das blanke Blei weiter lösend einwirkt:

$$Pb + 3\,H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + 2\,H_2O + \begin{matrix} SO_4-H \\ \diagdown \\ \quad Pb \\ \diagup \\ SO_4-H \end{matrix}$$

Ganz ähnlich verhält sich das Blei bei der Behandlung mit Salzsäure. Es bildet sich dabei an der Oberfläche eine schützende Bleichloridschicht, die sich in heißer konzentrierter Salzsäure, unter Bildung von $[PbCl_3]H$ löst. Das Blei löst sich daher in konzentrierter Salzsäure:

$$2\,Pb + 6\,HCl \rightarrow 2\,[Pb\,Cl_3]H + 2\,H_2$$

Flußsäure greift ebenfalls das Blei an, unter Bildung einer schützenden Decke von Bleifluorid, die sich in Flußsäure nicht löst. Daher wendet man zur Destillation von Flußsäure Bleiretorten an

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

und ebenso zur Darstellung von Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure.

Salpetersäure ist das eigentliche Lösungsmittel für Blei. Das Bleinitrat ist in starker Salpetersäure unlöslich, daher löst sich Blei in zu starker Salpetersäure nicht; man muß sie stets so stark mit Wasser verdünnen, daß das gebildete Bleinitrat sich nicht ausscheidet.

Das Blei bildet folgende Oxydationsstufen:

Bleisuboxyd	Bleioxyd (Bleiglätte)	Bleisesquioxyd
Pb_2O	PbO	Pb_2O_3
Rotes Bleioxyd (Mennige)		Bleidioxyd
Pb_3O_4		PbO_2

Das PbO ist ein ausgesprochenes Basenanhydrid. Es bildet bei der Auflösung in Säuren die stabilen zweiwertigen Kationen der gewöhnlichen Bleisalze. Das Bleioxyd PbO oder die Bleiglätte ist ein gelbes Pulver, das bei Rotglut schmilzt und bei langsamem Abkühlen zu tetragonalen Kristallen (Nadeln) erstarrt. Das Bleioxyd ist in Wasser in geringer Menge mit alkalischer Reaktion, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Das Bleisuboxyd Pb_2O entsteht als samtschwarzes Pulver beim Erhitzen des Oxalats auf ca. 300° C:

$$2\,PbC_2O_4 = 3\,CO_2 + CO + Pb_2O$$

Erhitzt man das Bleisuboxyd an der Luft, so wird es leicht zu Bleioxyd oxydiert.

Das Bleidioxyd PbO_2 ist als Anhydrid der Säuren

$$Pb\begin{matrix}/OH\\-OH\\-OH\\\backslash OH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad Pb\begin{matrix}/OH\\=O\\\backslash OH\end{matrix}$$

Orthobleisäure Metableisäure

aufzufassen, ähnlich wie SiO_2, SnO_2, CO_2, MnO_2 als Anhydride der Kiesel-, Zinn-, Kohlen- und manganigen Säure. Die Säure $Pb\begin{matrix}/OH\\=O\\\backslash OH\end{matrix}$ entsteht durch Oxydation des Bleihydroxyds ($Pb(OH)_2$) in alkalischer Lösung mittels Hypochloriten, Chlor, Brom, Wasserstoffperoxyd oder Kaliumpersulfat:

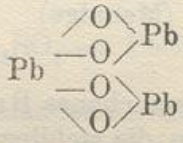
$$Pb\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2\,OH' + Cl_2 \rightarrow H_2O + 2\,Cl' + Pb\begin{matrix}/OH\\=O\\\backslash OH\end{matrix}$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

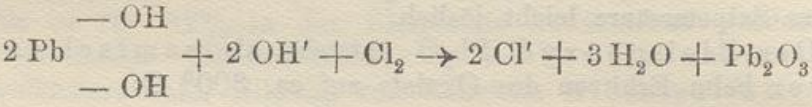
Die sich abscheidende braune Metableisäure geht bei 100° C in das Anhydrid über, das sich durch Glühen, unter Sauerstoffentwicklung, in gelbes Bleioxyd verwandelt. Das vierwertige Kation $Pb^{\cdots\cdot}$ existiert dagegen kaum als freies Ion. Seine Salze werden sehr leicht total hydrolytisch gespalten, wobei braune Metableisäure ausfällt. Die beiden übrigen Oxyde des Bleies: Pb_2O_3 und Pb_3O_4 müssen als Salze[1]) der Bleisäure aufgefaßt werden, Pb_2O_3 als Salz der Metableisäure:



und Pb_3O_4 als Salz der hypothetischen Orthobleisäure:

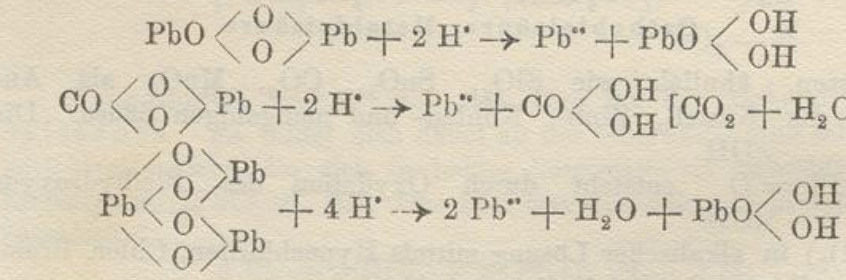


Pb_2O_3 erhält man als gelben Niederschlag durch mäßige Oxydation einer alkalischen Bleioxydlösung mittels Hypochloriten, Halogenen, Wasserstoffperoxyd oder Persulfaten:



und die rote Mennige, Pb_3O_4, durch längeres Erhitzen von Bleioxyd oder Bleikarbonat bei ca. 430° C an der Luft:

Beide Körper verhalten sich chemisch ganz genau wie Salze, indem sie beim Behandeln mit Salpetersäure, unter Ausscheidung der schwachen, braunen Bleisäure, Bleinitrat liefern; ähnlich wie das Karbonat Bleinitrat und Kohlensäure liefert:



---

[1]) Nach Bellucci u. Paravano ist das Pb_2O_3, $3H_2O$ als das Bleisalz der Hexaoxybleisäure, analog den Platinaten und Stannaten, Gazett. chim. ital. 62 (1905), S. 500. Vgl. auch L. Marino, Zeitschr. f. anorgan. Ch (1909), S. 173.

Diese salzartigen Oxyde[1]) sind denen des Mangans völlig analog; sie entwickeln mit konzentrierter Salzsäure Chlor, bis alles Blei auf die zweiwertige Stufe reduziert ist. Die freigesetzte Bleisäure verhält sich hierbei wie ein Peroxyd.

$$PbO_2 + 4\,HCl \rightarrow 2\,H_2O + PbCl_2 + Cl_2$$
$$Pb_2O_3 + 6\,HCl \rightarrow 3\,H_2O + 2\,PbCl_2 + Cl_2$$
$$Pb_3O_4 + 8\,HCl \rightarrow 4\,H_2O + 3\,PbCl_2 + Cl_2$$

Reaktionen der Bleisalze auf nassem Wege.

Die Bleisalze sind in Wasser schwer- bis unlöslich, lösen sich aber alle in verdünnter Salpetersäure. Sehr schwer löslich ist das geschmolzene Bleichromat.

1. **Kalium- und Natriumhydroxyd** fällen weißes Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$:

$$Pb'' + 2\,OH' \rightarrow Pb(OH)_2$$

das sich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von salzartigen Verbindungen, Plumbiten, löst:

$$Pb(OH)_2 + OH' \rightarrow H_2O + \left(Pb\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right)'$$

Auch in reinem Wasser löst sich das $Pb(OH)_2$ in geringen Mengen mit schwach alkalischer Reaktion auf.

2. **Ammoniak** fällt weißes Hydroxyd, unlöslich im Überschuß.

3. **Alkalikarbonate** fällen weißes basisches Bleikarbonat.

Alkalibikarbonate fällen reines Karbonat, unlöslich in Kohlensäure.

4. **Natriumphosphat** fällt weißes Bleiphosphat:

$$3\,Pb'' + 4\,HPO_4'' \rightarrow 2\,H_2PO_4' + Pb_3(PO_4)_2$$

unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salpetersäure, Kali- oder Natronlauge.

5. **Cyankalium** fällt weißes Bleicyanid, unlöslich im Überschuß.

6. **Chlorwasserstoff** oder **lösliche Chloride** fällen aus mäßig konzentrierten Lösungen flockiges, weißes Bleichlorid:

$$Pb'' + 2\,Cl' \rightarrow PbCl_2$$

schwer löslich in kaltem Wasser (135 Teile Wasser lösen 1 Teil $PbCl_2$), leichter in siedendem; beim Abkühlen der Lösung scheidet

[1]) Außer den Bleisalzen der Bleisäure sind auch Alkali- und Erdalkalisalze bekannt: K_2PbO_3, Ca_2PbO_4 usw.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

sich dasselbe in Form von glänzenden Nadeln oder Blättchen wieder aus. In konzentrierter Salzsäure und in konzentrierten Lösungen von Chloralkalien ist das Bleichlorid viel leichter löslich als in Wasser, weil es mit diesen Körpern komplexe Verbindungen eingeht, die aber beim Verdünnen mit Wasser zersetzt werden, unter Abscheidung von Bleichlorid.

7. **Jodkalium** fällt gelbes Bleijodid:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,J' \rightarrow PbJ_2$$

Das Bleijodid ist in Wasser viel schwerer löslich als das Chlorid; 194 Teile siedendes Wasser lösen 1 Teil Bleijodid zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abkühlen das Bleijodid in Form von goldgelben Blättchen ausscheidet.

In konzentrierter Jodwasserstoffsäure und in Alkalijodidlösungen löst sich das Bleijodid reichlich auf, unter Bildung der komplexen Ionen $(PbJ_3)'$, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser zersetzt werden, unter Abscheidung des Bleijodids.

8. **Alkalichromate** erzeugen eine gelbe Fällung von Bleichromat:

$$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4'' \rightarrow Pb\,CrO_4$$

Das Bleichromat ist in Essigsäure unlöslich, löslich in Salpetersäure und Kalilauge.

9. **Schwefelwasserstoff** erzeugt aus den verdünntesten Bleisösungen, sowohl aus schwach sauren wie aus alkalischen, eine schwarze Fällung von Bleisulfid:

$$Pb^{\cdot\cdot} + H_2S \rightarrow PbS + 2\,H^{\cdot}$$

Aus salzsäurehaltigen Lösungen entsteht, meist nur vorübergehend, ein orangeroter Niederschlag von Bleisulfochlorid:

$$2\,PbCl_2 + H_2S \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + \begin{matrix} Pb-Cl \\ > S \\ Pb-Cl \end{matrix}$$

das durch mehr Schwefelwasserstoff sofort in schwarzes Bleisulfid übergeht; das Bleichlorid verhält sich also ganz ähnlich wie die Merkurisalze (S. 193) Schwefelwasserstoff gegenüber.

Bleisulfid ist in verdünnter, kochender doppeltnormaler Salpetersäure löslich, unter Bildung von Bleinitrat und Abscheidung von Schwefel:

$$3\,PbS + 2\,NO_3' + 8\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,Pb^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,S$$

Meistens geht hiebei die Oxydation etwas weiter, indem ein Teil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydiert wird, wobei das in

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Wasser fast unlösliche Bleisulfat entsteht. Die Menge der gebildeten Schwefelsäure, daher auch des Bleisulfats, nimmt mit der Konzentration der Salpetersäure zu.

Bleisulfid ist auch in starker Salzsäure löslich infolge von beträchtlicher Komplexbildung analog wie mit Jodion. Selbst in schwach saurer Lösung zeigt daher die Reaktion auf Blei mit H_2S eine stark verminderte Empfindlichkeit, wenn in der Lösung größere Mengen von Chloriden zugegen sind.

10. Schwefelsäure und lösliche Sulfate scheiden aus Bleisalzen weißes, schwerlösliches Bleisulfat ab:

$$Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' \rightarrow PbSO_4$$

1 Teil Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 23 809 Teilen Wasser; in schwefelsäurehaltigem Wasser ist das Salz noch schwerer löslich, in Alkohol unlöslich. In Salpetersäure wird das Bleisulfat sehr merklich und in heißer, konzentrierter Salzsäure vollständig gelöst. Beim Abkühlen der salzsauren Lösung scheiden sich Nadeln von Bleichlorid aus.

Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Bleisulfat, wie S. 202 bereits erwähnt, in der Hitze leicht, in der Kälte immerhin reichlich, unter Bildung des sauren Bleisulfats,[1]) das durch Verdünnen der Lösung mit Wasser unter Abscheidung von Bleisulfat zersetzt wird. Fast alle Schwefelsäure des Handels enthält Bleisulfat gelöst. Um dasselbe nachzuweisen, verdünnt man 200—300 *ccm* der konzentrierten Säure mit dem gleichen Volumen Wasser und läßt 12 Stunden stehen, wobei das gelöste Bleisulfat sich als weißes Pulver abscheidet.

Bleisulfat ist außer in Säuren leicht in ätzenden Alkalien und in den Ammonsalzen vieler organischer Säuren löslich. Letzteres Verhalten ist für den Analytiker von großer Wichtigkeit, weil wir hierin ein Mittel haben, das Bleisulfat von Bariumsulfat, Kieselsäure etc. zu trennen, indem letztere Körper ungelöst bleiben.

Als Lösungsmittel wendet man meistens Ammonacetat und Ammontartrat bei Gegenwart von Ammoniak an.

In einer ammoniakalischen Lösung von konzentriertem Ammonacetat löst sich Bleisulfat nach dem Schema:

$$2\,PbSO_4 + 2\,C_2H_3O_2' + 2\,OH' \rightarrow OPb_2(C_2H_3O_2)_2 + 2\,SO_4'' + H_2O$$

---

[1]) Nach H. Dietz [Z. f. anorgan. Ch. 98 (1916), S. 128] lösen 100 *g* 98·11%ige Schwefelsäure 0·54 *g* Bleisulfat und 100 *g* 98·84% Säure 1·34 *g* und 100 *g* 105·05% Säure (mit 15% SO_3) lösen sogar 8·23 *g* Bleisulfat.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Aus dieser Lösung wird das Blei durch Kaliumchromat und durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt.

Bleisulfat löst sich nach Kahlenberg[1]) in Ammontartrat bei Gegenwart von Ammoniak unter Bildung von:

$$O\begin{cases} Pb—O_2C—CHOH—CHOH—CO_2NH_4 \\ Pb—O_2C—CHOH—CHOH—CO_2NH_4 \end{cases}$$

11. **Natriumsulfit** fällt aus neutralen Bleilösungen kristallisiertes wasserfreies Bleisulfit:

$$Pb'' + SO_3'' \rightarrow PbSO_3$$

noch schwerer löslich als Bleisulfat. Nach orientierenden Versuchen von H. Büchi liegt die molare Löslichkeit von Bleisulfit zwischen 10^{-5} und 10^{-6}.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle erhitzt, geben alle Bleiverbindungen ein duktiles Metallkorn, umgeben von einem gelben Oxydbeschlag. Am Kohlensodastäbchen erhält man nur ein duktiles Metallkorn.

Bleigläser werden beim Erhitzen in der Reduktionsflamme schwarz, infolge von ausgeschiedenem Blei.

Wismut Bi. At.-Gew. = 209·0.

Ordnungszahl 83, Dichte 9·80, Atomvolumen 21·3, Schmelzpunkt 271·5, Siedepunkt 1420; Wertigkeit 3 und 5, Normalpotential $Bi/Bi''' = 0·2$ Volt.

Vorkommen. Das Wismut findet sich meist gediegen, eingesprengt auf Nickel- und Kobalterzgängen. Von untergeordneter Bedeutung sind folgende Erze:

Wismutocker (Bi_2O_3); Wismutglanz (Bi_2S_3); Kupferwismutglanz ($Bi_2S_4Cu_2$); Wismutspat

$$(CO_3)_3[Bi(OH)_2]_4(OH)_2 \cdot 3\,H_2O.$$

Das Wismut ist ein sprödes, rötlichweißes Metall, welches in Rhomboedern kristallisiert. Lösungsmittel für Wismut ist die Salpetersäure. Salzsäure greift das Wismut nicht an und Schwefelsäure löst es nur in der Wärme, wobei eine äquivalente Reduktion der Säure zu Schwefeldioxyd eintritt.

---

[1]) Zeitschr. phys. Ch. 17, 590.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Das Wismut bildet zwei Oxyde:

Wismuttrioxyd und Wismutpentoxyd

Bi_2O_3	Bi_2O_5 [1])
gelb	braun

Das Trioxyd entsteht leicht durch Oxydation des Metalls an der Luft. Als Metalloxyd löst es sich in Säuren, unter Bildung der Ionen $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$; aber auch in konzentrierten Laugen und Alkalisulfiden löst sich das Trioxyd etwas, entsprechend seinem schwach amphoteren Charakter.

Charakteristisch für das $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion ist auch seine geringe Betätigung von Nebenvalenzkräften. Nur gegenüber dem Jodion bedeutend schwächer gegenüber dem Brom- und Rhodanion treten diese in Erscheinung.

Die vom Bi_2O_3 sich ableitenden Wismutsalze sind meistens farblos und alle in viel Wasser unlöslich, weil sie von letzterem stets hydrolytisch gespalten werden unter Bildung von unlöslichen basischen Salzen; so wird das Chlorid durch Wasser quantitativ als Wismutoxychlorid gefällt:

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,HCl + Bi\begin{matrix}=O\\-Cl\end{matrix}$$

unlöslich in Weinsäure (Unterschied von Antimon).

Durch Salzsäure wird das Wismutoxychlorid leicht gelöst, im Sinne der obigen Gleichung von rechts nach links. Wie das Chlorid, verhalten sich die übrigen Wismutsalze. — Das Nitrat liefert zuerst eine amorphe Fällung von $BiONO_3$:

$$Bi^{\cdot\cdot\cdot} + NO_3' + H_2O \rightleftarrows Bi\begin{matrix}=O\\-NO_3\end{matrix} + 2\,H^{\cdot}$$

das in der Wärme noch basischer und nun kristallinisch wird:

$$\begin{matrix}O\\\|\\Bi-NO_3\end{matrix} + HOH \rightleftarrows H^{\cdot} + NO_3' + O\begin{matrix}Bi-OH\\\diagdown\quad\diagup\\O\\\diagup\quad\diagdown\\Bi-NO_3\end{matrix}$$
$$\begin{matrix}Bi-NO_3\\\|\\O\end{matrix}$$

Durch Kochen der schwach mineralsauern Lösung läßt sich das Wismut quantitativ als basisches Salz (am besten als Nitrat) abscheiden und so von Kupfer, Blei und Cadmium trennen.

In Gegenwart von Mannit $HOCH_2(CHOH)_4\,CH_2OH$ und auch von überschüssigem Brom- und Rhodanion lassen sich, infolge schwacher Komplexbildung, Wismutlösungen bis ca $p_h = 3{\cdot}5$ neutralisieren, ohne daß basisches Salz ausgeschieden wird.

[1]) Nicht rein darstellbar.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf nassem Wege

Man verwende eine Lösung von Wismutnitrat.

1. **Alkalihydroxyde** fällen in der Kälte weißes Wismuthydroxyd:

$$Bi''' + 3\,OH' \rightarrow Bi(OH)_3$$

das beim Kochen schwach gelblich wird, indem es in das um ein Mol Wasser ärmere Bismutylhydroxyd übergeht:

$$Bi(OH)_3 \rightarrow H_2O + Bi{=}O{-}OH$$

Beide Hydrate sind in verdünnter Lauge kaum löslich, merklich dagegen in konzentrierter Lauge, wahrscheinlich unter Bildung von BiO_2'-Ionen. Beim Verdünnen fällt das Hydrat wieder aus.

Das weiße Trihydrat läßt sich in Kalilauge durch Chlor, Brom, Wasserstoffsuperoxyd oder anodische Oxydation zu braunem Kaliumbismutat oxydieren. Obgleich sich der Körper nicht rein darstellen läßt, müssen wir darin fünfwertiges Wismut annehmen.

Salpetersäure setzt aus dem Alkalisalz gelbes bis rotes Oxydhydrat in Freiheit, das stark oxydierende Wirkungen zeigt. So wird z. B. Mn'' schon in der Kälte zu MnO_4' oxydiert, aus Salzsäure wird Chlor in Freiheit gesetzt.

2. **Ammoniak und Alkalikarbonate** fällen weißes basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung.

3. **Alkalicyanid** fällt weißes Hydroxyd.

4. **Alkalijodat** fällt weißes pulveriges basisches Salz, schwerlöslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

5. **Alkaliphosphat** fällt aus schwach mineralsaurer Lösung weißes, pulveriges Phosphat unlöslich in verdünnter Salpetersäure, schwerlöslich in Salzsäure:

$$Bi''' + H_2PO_4' \rightarrow 2\,H' + BiPO_4$$

6. **Kaliumdichromat** fällt gelbes pulveriges Bismutyldichromat

$$2\,Bi''' + Cr_2O_7'' + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,H' + Cr_2O_7(BiO)_2$$

löslich in Mineralsäure, unlöslich in Alkalilauge (Unterschied von Blei). Um die lösende Wirkung der entstandenen Wasserstoffionen aufzuheben, fällt man mit einem Überschuß von Dichromat.

7. **Schwefelwasserstoff** fällt braunes Sulfid:

$$2\,Bi''' + 3\,H_2S \rightarrow 6\,H' + Bi_2S_3$$

unlöslich in kalter verdünnter Mineralsäure, löslich in heißer konzentrierter Salzsäure und in heißer verdünnter Salpetersäure,

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

die oxydierend wirkt. In konzentriertem Alkalisulfid löst sich das Sulfid merklich unter Bildung von BiS_2'-Ionen.

8. **Alkalistannit** (alkalische Lösung von Stannochlorid). Gemäß seinem stark positiven Abscheidungspotential von ca + 0·3 Volt, werden Wismutsalze leicht zu Metall reduziert, und zwar auch noch in alkalischer Lösung, da ja das Bi''' keine stabilen komplexen Anionen bildet.

Zur Ausführung der Reaktion gibt man einige Tropfen einer frischbereiteten Lösung von Stannochlorid in einen Überschuß von verdünnter Kalilauge[1]), wobei eine klare, farblose Lösung von Kaliumstannit K_2SnO_2 entsteht. Zu dieser fügt man die möglichst weit neutralisierte Wismutsalzlösung, wobei sofort der schwarze Niederschlag von metallischem Wismut entsteht, ohne daß das weiße $Bi(OH)_3$, das primär in der alkalischen Lösung entsteht, hierbei sichtbar wird:

$$2\,Bi''' + 6\,OH' + 3\,SnO_2'' + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Bi + 3\,Sn(OH)_6''$$

(Unterschied von Arsen, Antimon und Blei.)

9. **Kaliumjodid** fällt schwarzes Wismutjodid:

$$Bi''' + 3\,J' \rightarrow BiJ_3$$

löslich im Überschuß des Fällungsmittels mit gelber bis orange Farbe:

$$BiJ_3 + J' \rightleftarrows [BiJ_4]'$$

Durch Verdünnen der Lösung mit nicht zu viel Wasser, fällt schwarzes Jodid, welches aber durch mehr Wasser in orangefarbiges, basisches Jodid übergeht:

$$BiJ_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + 2\,J' + BiOJ$$

10. **Metallisches Zink** fällt aus Wismutlösungen metallisches Wismut:

$$2\,Bi''' + 3\,Zn \rightarrow 3\,Zn'' + 2\,Bi$$

Diese Reduktion geht auch schon leicht mit Titan(3)chlorid.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Wismutsalze färben die nicht leuchtende Flamme fahl grünweiß. Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, erhält man ein sprödes Metallkorn, umgeben von einem gelben Beschlag von Wismutoxyd.

---

[1]) In konzentrierter Lauge ist das Stannition unbeständig und zerfällt rasch in Stannat und metallisches Zinn:

$$2\,SnO_2'' + 4\,H_2O \rightarrow Sn + Sn(OH)_6'' + 2\,OH'$$

unter Bräunung der Lösung, wodurch Irrtümer entstehen können. Mit verdünnter Lauge, die im Überschuß vorgelegt wird, erhält man leicht klare, farblose Stannitlösungen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Erhitzt man eine sauerstoffhaltige Wismutverbindung in der oberen Reduktionsflamme (vgl. Seite 40) des Bunsenbrenners, so wird das Wismut zu Metall reduziert, das sich verflüchtigt und in der oberen Oxydationsflamme zu Oxyd verbrennt.

Hält man eine mit Wasser gefüllte, außen glasierte Porzellanschale dicht oberhalb der Oxydationsflamme, so setzt sich an dieselbe das Oxyd in Form einer kaum sichtbaren, schwach gelblichen Schicht an, die durch Behandeln mit Jodwasserstoff[1]) eine morgenrote Farbe annimmt, indem die Wismutjodwasserstoffsäure entsteht.

$$Bi_2O_3 + 8\,HJ \rightleftarrows 3\,H_2O + 2\,[BiJ_4]H$$

Haucht man diesen Beschlag an, so verschwindet er und kommt nach dem Verdunsten des Wassers wieder zum Vorschein. Läßt man Ammoniak einwirken, indem man den Glasstöpsel einer Ammoniakflasche mit Ammoniak benetzt und so darauf bläst, daß der Dampf den Beschlag trifft, so wird letzterer schön orangerot gefärbt, infolge der Bildung des Ammoniumsalzes der Wismutjodwasserstoffsäure:

$$[BiJ_4]H + NH_3 \rightarrow [BiJ_4](NH_4)$$

das ebenfalls verhauchbar ist.

Bestreicht man diesen Beschlag mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür, so scheidet sich schwarzes metallisches Wismut aus.

Kupfer Cu. At.-Gew. = 63·57

Ordnungszahl 29; Dichte 8·93; Atomvolumen 7·14; Schmelzpunkt 1083°; Siedepunkt 2310°; Wertigkeit 1 und 2; Normalpotential $Cu/Cu^{\cdot\cdot} = 0{\cdot}34$.

$$E_h\ Cu/0{\cdot}1n\ Cu(CN)_4''' + 0{\cdot}5n\ CN' = -0{\cdot}98$$

Das Kupfer findet sich gediegen, regulär holoedrisch kristallisierend, als Produkt hydrothermaler Reaktionen. Außerdem finden sich vor allem Sulfide, dann auch Oxyde und Karbonate als typische Kupfermineralien: Kupferglanz Cu_2S, rhombisch; Kupferkies $CuFeS_2$, tetragonal; Cuprit (Rotkupfererz) Cu_2O; Malachit $Cu_2CO_3(OH)_2$, monoklin; Kupferlasur $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, monoklin; Atakamit Cu_2OClOH, rhombisch.

In kleinsten Mengen findet sich das Kupfer sehr allgemein im Erdreich verbreitet, in der Asche von Pflanzen wird es daher oft

[1]) Den zu diesem Versuche nötigen Jodwasserstoff erhält man am einfachsten, indem man einen Bausch Asbest, der an einem Platindraht befestigt ist, mit weingeistiger Jodlösung tränkt und anzündet. Hält man den brennenden Bausch unterhalb der mit Wasser kalt gehaltenen Schale, so bildet sich genügend Jodwasserstoff, um das Wismutoxyd in die rote Jodverbindung überzuführen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

in Spuren gefunden. Auf zahlreiche Bakterien und manche Algen wirkt Kupfer in kleinsten Mengen schon spezifisch giftig, während der menschliche Körper gegen kleine Mengen Kupfer weniger empfindlich ist.

Kupfer ist ein hellrotes, duktiles Metall, das wesentlich edler ist als Wasserstoff. Es löst sich daher nur in Säuren, die entweder oxydierend wirken oder mit den einfachen Ionen des Kupfers stabile Komplexe bilden.

Salpetersäure erleichtert die Auflösung durch Oxydation des freiwerdenden Wasserstoffes, wobei das Nitration zu Stickoxyd reduziert wird:

$$3\,Cu + 8\,H^{\cdot} + 2\,NO_3' \rightarrow 4\,H_2O + 3\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,NO$$

Heiße konz. Schwefelsäure löst Kupfer unter Entwicklung von Schwefeldioxyd:

$$Cu + SO_4'' + 4\,H^{\cdot} \rightarrow SO_2 + 2\,H_2O + Cu^{\cdot\cdot}$$

In starker Bromwasserstoffsäure löst sich das Kupfer in der Hitze langsam auf unter Entwicklung von Wasserstoff. Das Metall geht dabei einwertig in Lösung, unter Bildung der komplexen Cuprobromwasserstoffsäure H_2CuBr_3:

$$Cu + H^{\cdot} + 3\,Br' \rightarrow \tfrac{1}{2}\,H_2 + CuBr_3'$$

Die Energie der Komplexbildung ermöglicht also die Auflösung des Kupfers unter Wasserstoffentwicklung.

Das Kupfer bildet zwei Oxyde: Das rote Cuprooxyd Cu_2O und das schwarze Cuprioxyd CuO.

Bei der Auflösung in Säuren bildet das Cuprioxyd das zweiwertige Cupriion $Cu^{\cdot\cdot}$. Aus dem Cuprooxyd Cu_2O entsteht bei der Auflösung wohl zunächst zweiwertiges Cuproion $Cu_2^{\cdot\cdot}$, welches aber in verdünnter Lösung in einwertiges Cuproion $Cu^{\cdot}$ zerfällt. Wir wollen daher das letztere als das typische Ion der einfachen Cuprosalze betrachten.

Cupriionen wirken oxydierend auf metallisches Kupfer nach:

$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$$

wenn auch das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur weit nach links verschoben ist. Es beträgt die Massenwirkungskonstante:

$$K = (Cu^{\cdot})^2/(Cu^{\cdot\cdot}) = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$$

In Berührung mit metallischem Kupfer, also im Gleichgewicht mit den Cu(1)-Ionen ist Cu(2)-Ion bereits ein ziemlich starkes Oxydationsmittel. Werden nun aber die Cu(1)-Ionen durch Fällung oder Komplexbildung entfernt, so kann die Oxydationskraft der noch vorhandenen Cu(2)-Ionen zu solchen Beträgen ansteigen, daß eine Reihe von leicht oxydablen Anionen davon oxydiert werden können. Vgl. die Reaktionen mit CN', CNS' und J'.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

A. Cuprosalze

Die Cuproverbindungen sind leicht oxydabel und gehen an der Luft rasch in Cupriverbindungen über Von Cuprosalzen sind nur die der Halogene, des Cyans, Rhodans und Schwefels beständig;[1]) die Halogenverbindungen sind farblos und in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in konz. Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung von Cuprohalogenwasserstoffsäuren, von der Formel $[CuX_3]H_2$,[2]) in welcher X Chlor, Brom oder Jod sein kann. Es sind Salze dieser Säure bekannt, z B $[CuCl_3]K_2$

Die Cuprohalogenwasserstoffsäuren färben sich an der Luft dunkel infolge der Bildung von Cuprisalzen der Cuprohalogenwasserstoffsäure · die Chlorverbindung wird braunschwarz, die Bromverbindung dunkelviolett

Sehr wichtig ist das Verhalten der Cuprohalogenwasserstoffsäuren zu Kohlenoxyd; letzteres wird leicht absorbiert, unter Bildung der sehr labilen Verbindung Kohlenoxydkupferchlorür:

$$CuCl + CO + 2\,H_2O \rightleftarrows CuCl, CO, 2\,H_2O$$[3])

Beim Erhitzen zerfällt die Verbindung wieder in Kohlenoxyd und Cuprochlorid Wegen der leichten Absorbierbarkeit des Kohlenoxyds durch Cuproverbindungen finden letztere in der Gasanalyse Verwendung.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure, welche wie folgt bereitet wird. Man löst 2 *g* Kupferoxyd in 25 *ccm* Salzsäure von der Dichte 1 124, bringt die Lösung in ein Kölbchen von passender Größe, fügt 0 58 *g* feinzerteiltes Kupfer hinzu und mehrere vom Boden des Kölbchens bis zum Halse reichende Spiralen von Kupferdraht, verschließt und läßt einige Tage mit dem Pfropfen nach unten stehen Allmählich wird die anfänglich dunkle Lösung vollkommen farblos und kann dann zu den folgenden Reaktionen verwendet werden.

1 **Alkalihydroxyde** erzeugen in der Kälte eine gelbe Fällung von Cuprohydroxyd.

$$Cu' + OH' \rightarrow CuOH$$

das beim Kochen Wasser abspaltet und in das orangerote Cuprooxyd übergeht:

$$2\,CuOH \rightarrow H_2O + Cu_2O$$

---

[1]) Bekannt ist auch das sehr unbeständige Cuprosulfat, Cu_2SO_4.

[2]) G. Bodländer und O. Storbeck, Ztschr. anorg. Chem. **31**, 458 (1901).

[3]) Über das Gleichgewicht siehe A. T. Larson und C. S. Teitsworth, Am. Soc. **44**, 2878 (1929) und Hainsworth und Titus, Am. Soc. **43**, 1 (1928).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

2. **Schwefelwasserstoff** fällt schwarzes Cuprosulfid:

$$2\,Cu^{\cdot} + H_2S \rightarrow 2\,H^{\cdot} + Cu_2S$$

löslich in verdünnter warmer Salpetersäure, unter Bildung von blauem Cuprinitrat und Ausscheidung von Schwefel:

$$3\,Cu_2S + 16\,H^{\cdot} + 4\,NO_3' \rightarrow 8\,H_2O + 4\,NO + 3\,S + 6\,Cu^{\cdot\cdot}.$$

3. **Cyankalium** fällt weißes Cuprocyanid:

$$Cu^{\cdot} + CN' \rightarrow CuCN$$

löslich im Überschuß unter Bildung von farblosen Cuprocyanionen:

$$CuCN + 3\,CN' \rightarrow [Cu(CN)_4]'''$$

Die Lösung enthält keine Cuproionen und liefert somit mit Schwefelwasserstoff und Kalilauge keine Fällung. Vom letzteren Umstand machen wir bei der Trennung des Kupfers von dem Cadmium Gebrauch. Das Kaliumcuprocyanid geht bei vorschreitender Verdünnung mit Wasser allmählich in das CuCN über.

B. Cuprisalze.

Die kristallwasserhaltigen Cuprisalze oder die Cuprisalze in wässeriger Lösung sind blau oder grün, in wasserfreiem Zustand weiß oder gelb. Die Salze, welche Anionen mit leicht abgebbaren Elektronen enthalten, sind gewöhnlich braun bis schwarz gefärbt.

Das Chlorid, Nitrat, Sulfat und Acetat sind in Wasser löslich, die übrigen Salze meistens in Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kupfersulfat.

1. **Alkalihydroxyde** erzeugen in der Kälte einen blauen Niederschlag von Cuprihydroxyd:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightarrow Cu(OH)_2$$

das beim Kochen in braunschwarzes, wasserärmeres Oxyd, vielleicht in das Anhydrid übergeht:

$$Cu(OH)_2 \rightarrow H_2O + CuO.$$

In starken Alkalilaugen, besonders leicht in der Wärme, löst sich das $Cu(OH)_2$ unter Bildung von Cupritionen: CuO_2'' oder CuO_2H' mit blauer Farbe auf (vgl. mit dem Zinkat, S. 182).

Bei Gegenwart von Weinsäure, Zitronensäure und vielen anderen organischen Oxyverbindungen wird durch Alkalihydroxyde kein Kupfer gefällt, sondern die Lösung färbt sich intensiv blau. Wahrscheinlich entstehen dabei innere Komplexsalze, wie es beim Aluminium

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

der Fall ist (vgl. S. 118). Versetzt man diese alkalische Lösung mit Reduktionsmitteln, wie Traubenzucker, Aldehyden, arseniger Säure u. a. m., so fällt, namentlich in der Wärme, gelbes Cuprohydroxyd aus, das beim Kochen in rotes Cuprooxyd übergeht. Man nennt eine alkalische, weinsäurehaltige Kupfersulfatlösung Fehlingsche Lösung. Sie wird bereitet durch Zusammengießen gleicher Raumteile einer Lösung von 34·639 *g* kristallisiertem Kupfersulfat in 500 *ccm* Wasser und einer solchen von 173 *g* Seignettesalz (Kalium-Natrium-Tartrat) und 52 *g* NaOH in 500 *ccm* Wasser. Diese Lösungen bewahrt man getrennt auf und mischt sie kurz vor dem Gebrauche. Die Fehlingsche Lösung ist ein Reagens auf viele Zuckerarten, Aldehyde, Hydroxylamin u. a. m.

In konz. Ammoniak löst sich das Cuprihydroxyd mit intensiv blauer Farbe zu Cupritetramminhydroxyd (Schweitzersches Reagens) $[Cu(NH_3)_4]OH_2$, das Cellulose auflöst.

2. **Natriumkarbonat** fällt hellgrünes basisches Salz, das in einem großen Überschuß des Alkalikarbonats mit blauer Farbe löslich ist.

3. **Ammoniak.** Versetzt man eine Cuprisalzlösung sorgfältig mit einer geringen Menge Ammoniak, so entsteht ein hellgrüner pulveriger Niederschlag von basischem Salze, der sich außerordentlich leicht, mit azurblauer Farbe, im Überschuß des Fällungsmittels löst:

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + SO_4'' + 2\,OH' \rightarrow Cu_2SO_4(OH)_2$$

$$Cu_2SO_4(OH)_2 + 2\,NH_4^{\cdot} + 6\,NH_3 \rightarrow 2\,[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot} + SO_4'' + 2\,H_2O$$

Versetzt man die konzentrierte blaue ammoniakalische Cuprisalzlösung mit absolutem Alkohol, so fällt $[Cu(NH_3)_4](SO_4)$, H_2O als blauviolettes, kristallinisches Pulver aus, das beim Erhitzen allmählich alles Ammoniak verliert und Cuprisalz hinterläßt. Leitet man Ammoniakgas über wasserfreie Cuprisalze, so absorbieren letztere mit Begierde das Ammoniak, unter Bildung von komplexen Cuprihexamminsalzen:

$$CuCl_2 + 6\,NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_6]\,Cl_2$$

Diese Verbindungen, welche denen des Nickels, Kobalts und Zinks völlig analog sind, enthalten im Maximum $6\,NH_3$ auf 1 Atom Kupfer. Durch Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Alkohol erhält man das Tetramminsalz: $[Cu(NH_3)_4]\,Cl_2$ mit $4\,NH_3$ auf 1 Atom Kupfer.

4. **Schwefelwasserstoff** fällt aus neutraler oder saurer Lösung schwarzes Cuprisulfid, welches, da es zum Teil als Hydrosol vorhanden ist, beim Filtrieren leicht durch das Filter geht. Um dies zu verhindern, verwandelt man das Hydrosol in Hydrogel durch Zusatz von viel Säure. Will man also aus einer Cuprisalzlösung das Kupfer als Kupfersulfid quantitativ abscheiden, so fügt

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

man zu der Lösung reichlich verdünnte Säure (auf 100 *ccm* Lösung 5 bis 10 *ccm* konzentrierte Säure) und leitet dann Schwefelwasserstoff ein:

$$Cu^{\cdot\cdot} + S'' \rightarrow CuS$$

Das Cuprisulfid ist in heißer, verdünnter Salpetersäure löslich, unlöslich in kochender, verdünnter Schwefelsäure (Unterschied von Cadmium), löslich in Cyankalium unter Bildung von Cuprocyankalium; es kann also aus einer Lösung dieses Salzes das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

Im Schwefelammonium ist das Schwefelkupfer nicht unbeträchtlich löslich, in farblosem Schwefelkalium und Schwefelnatrium ganz unlöslich (Unterschied von Quecksilber). In gelben Schwefelalkalien, besonders bei Luftabschluß, ist das Cuprisulfid löslich unter Bildung von: $\left[Cu\begin{matrix}S:S\\S:S\end{matrix}\right]'$-Ionen[1]), ein Polysulfidkomplex, der dem Cuprition analog ist.

5. Cyankalium erzeugt zunächst gelbes Cupricyanid, welches sofort unter Abspaltung von Dicyan in weißes Cuprocyanid übergeht, das durch mehr Cyankalium, wie bereits erwähnt, zu farblosem Cuprokaliumcyanid gelöst wird:

$$a)\ Cu^{\cdot\cdot} + 2\ CN' \rightarrow Cu(CN)_2$$
$$b)\ 2\ Cu(CN)_2 \rightarrow 2\ CuCN + (CN)_2$$
$$c)\ CuCN + 3\ CN' \rightarrow [Cu(CN)_4]'''\ ^2)$$

Versetzt man eine blaue, ammoniakalische Cupriamminsalzlösung mit genügend Cyankalium, so wird sie unter Bildung von Cuprocyankalium entfärbt. Es wird dabei zuerst Cupricyanid gebildet, welches nach *b*) zerfällt. Das Cuprocyanid löst sich nach *c*) im Überschuß von KCN auf und das entstehende Dicyan löst sich im Ammoniak unter Bildung von Cyanat und Cyanid:

$$(CN)_2 + 2\ OH' \rightarrow CN' + CNO' + H_2O$$

Schwefelwasserstoff fällt aus der farblosen Lösung des Kaliumcuprocyanids kein Kupfersulfid, vorausgesetzt, daß genügend Cyankalium zugegen ist (Unterschied von Cadmium). Zuweilen, namentlich wenn viel Kupfersalz zugegen ist, entsteht beim Einleiten von H_2S eine rote kristallinische Fällung von Rubeanwasserstoff; $(CNSH_2)_2$ (vgl. S. 318).

---

[1]) K. A. Hofmann und Höchtlen, Ber. 36, 3090 (1903); H. Biltz und P. Herms, Ber. 40, 974 (1907).

[2]) F. P. Treadwell und C. v. Girsewald, Ztschr. anorg. Chem. 38, 98 (1904); F. Kunschert, ibid. 41, 260 (1904) und ibid. 43, 94 (1904.)

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

6. Rhodankalium erzeugt schwarzes Cuprirhodanid:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\,CNS' \rightarrow Cu(CNS)_2$$

das allmählich unter Abgabe von Rhodan in weißes Cuprorhodanid übergeht:

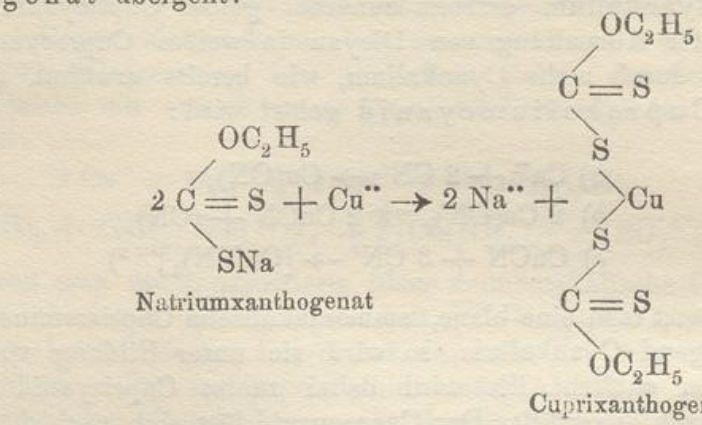
$$2\,Cu(CNS)_2 \rightarrow 2\,CuCNS + (CNS)_2$$

Das Cuprorhodanid entsteht sofort auf Zusatz von schwefliger Säure, da das Rhodan diese zu Schwefelsäure oxydiert:

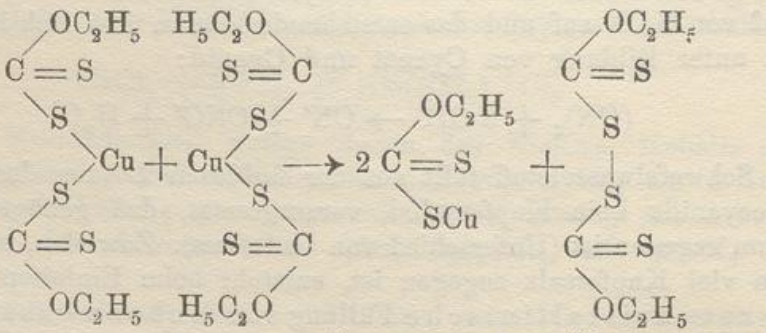
$$2\,Cu(CNS)_2 + H_2O + SO_3'' \rightarrow SO_4'' + 2\,H^{\cdot} + 2\,CNS' + 2\,Cu(CNS)$$

Das Cuprorhodanid ist in Wasser, verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure unlöslich.

7. Alkalixanthogenate erzeugen in Cuprisalzlösungen zuerst eine schwarzbraune Fällung von Cuprixanthogenat, das unter Abspaltung von Äthylxanthogendisulfid in gelbes Cuproxanthogenat übergeht:



Natriumxanthogenat — Cuprixanthogenat



Cuproxanthogenat — Äthylxanthogendisulfid

Das Natriumxanthogenat erhält man leicht, indem man Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Natronhydrat vermischt:

$$CS_2 + C_2H_5ONa \rightarrow CS\,(OC_2H_5)\,(SNa)$$

Die Alkalixanthogenate werden nicht als Reagens auf Cuprisalze gebraucht, sondern umgekehrt die Cuprisalze als Reagens auf Xanthogenate. Vielmehr benützt man sie, um Schwefelkohlenstoff in Gasgemischen nachzuweisen, indem man das Gas auf alkoholisches Natron einwirken läßt, wobei sich bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff Alkalixanthogenat bildet, das dann, nach Neutralisation mit Essigsäure, mit Cuprisalz nachgewiesen wird.

8. Ferrocyankalium[1]) erzeugt in neutraler und saurer Lösung eine amorphe, rotbraune Fällung von Cupriferrocyanid:

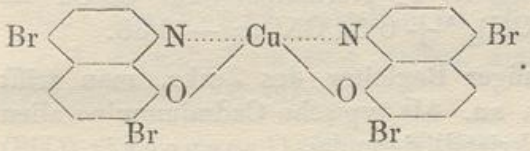
$$[Fe(CN)_6]'''' + 2\ Cu'' \rightarrow [Fe(CN)_6]Cu_2$$

Bei Anwesenheit von Alkali beteiligt sich dieses im wechselnden Maße in der Niederschlagsbildung:

$$[Fe(CN)_6]'''' + 2\ K' + Cu'' \rightarrow [Fe(CN)_6]CuK_2$$

Das Cupriferricyanid ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak mit blauer Farbe (Unterschied von Molybdänferrocyanid, das sich mit gelber Farbe in Ammoniak löst). Durch Kalilauge wird es zersetzt: in der Kälte entsteht hellblaues Cuprihydroxyd und Ferrocyankalium, in der Hitze erhält man schwarzes Kupferoxyd (Unterschied von Uran, das sowohl mit Ammoniak als mit Alkalilaugen gelbes Uranat liefert).

9. 5,7-Dibrom-o-oxychinolin[2]) bildet mit Cupriionen auch in mineralsaurer Lösung eine schwerlösliche Fällung von der Formel:

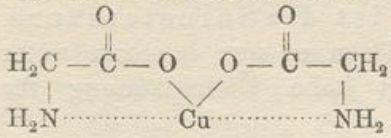


. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist $1/6 \cdot 10^{-6}$.

---

[1]) Vgl. E. Müller, G. Wegelin und E. Kellerhof, Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 82 (1912).

[2]) R. Berg, Ztschr. analyt. Chem. **70**, 347 (1927). Als innere Komplexsalze bezeichnet man solche Salze, in denen das Kation neben seinen Hauptvalenzen eine Nebenvalenz gegen bestimmte Gruppen des Anions betätigt, in der Weise, daß die beiden Gruppen ein Elektron gemeinsam, im Sinne einer homöopolaren Bindung, übernehmen. Andere organische innere Komplexsalze des Kupfers sind ebenfalls bekannt, sie eignen sich vorzüglich zum Nachweis von Kupfer. So zum Beispiel das Glykokollkupfer mit der Formel:



. Es entsteht beim Auflösen von Kupferhydroxyd in einer wässerigen Lösung von Glykokoll und ist intensiv blau gefärbt. (Vgl. noch N. V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency, 1927, S. 245 und R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 1924, S. 361.)

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- und Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme bei starker Sättigung der Perle grün, bei schwacher Sättigung blau gefärbt; in der Reduktionsflamme entfärbt sie sich, falls nicht viel Kupfer zugegen ist, im anderen Falle wird sie rotbraun und undurchsichtig, infolge von ausgeschiedenem Kupfer. Spuren von Kupfer lassen sich in der Perle mit Sicherheit wie folgt erkennen: Zu der in der Oxydationsflamme kaum sichtbar blau gefärbten Perle fügt man eine Spur Zinn oder irgend eine Zinnverbindung hinzu, erhitzt in der Oxydationsflamme bis zur völligen Lösung des Zinns, geht langsam in die Reduktionsflamme und entfernt die Perle rasch aus der Flamme. In der Hitze erscheint sie farblos, beim Erkalten aber wird sie rubinrot und durchsichtig. Hält man die Perle zu lange in die Reduktionsflamme, so bleibt sie farblos; durch vorsichtige Oxydation kommt aber doch die rubinrote Farbe zum Vorschein. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und kann auch zum Nachweis des Zinns benützt werden.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohre erhitzt, oder einfacher am Kohlensodastäbchen, erhält man schwammiges Metall, kein Korn.

Kupfersalze färben die Flamme blau oder grün.

Cadmium Cd. At.-Gew. = 112·40.

Ordnungszahl 48; Dichte 9·80; Atomvolumen 131; Schmelzpunkt 321°; Siedepunkt 766°; Wertigkeit 2; Normalpotential $Cd/Cd^{\cdot\cdot} = -0{\cdot}4$; $E_h\, Cd/0{\cdot}1n\ Cd(CN)_4'' + 0{\cdot}5n\ CN' = -0{\cdot}86$.

Das Cadmium ist ein häufiger Begleiter des Zinks, man trifft es daher in vielen Zinkblenden an. Als typische Cadmiummineralien kennt man nur den hexagonal kristallisierenden Greenockit (CdS) und das reguläre CdO.

Das wichtigste Handelssalz ist das Sulfat von der Formel: $3\,CdSO_4 \cdot 8\,H_2O$. Es läßt sich gut umkristallisieren. Um es zu reinigen, fällt man die konzentrierte wässerige Lösung mit Alkohol, filtriert, wäscht mit Alkohol, und trocknet mit Filtrierpapier.

Das Cadmium ist ein silberweißes duktiles Metall, es steht in der Flüchtigkeit zwischen dem Zink und dem Quecksilber. An der Luft erhitzt verbrennt es mit starkem Glanz zu braunem Cadmiumoxyd.

Lösungsmittel für Cadmium ist die Salpetersäure. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen es nur langsam unter Wasserstoffentwicklung. (Cadmium zeigt hohe Überspannung für Wasserstoff.)

Das Cadmium bildet das braun bis schwarze Cadmiumoxyd CdO, das beim Auflösen in Säuren das farblose $Cd^{\cdot\cdot}$-Ion bildet.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Cadmiumsalze sind meist farblos. Das Sulfid ist gelb bis orange gefärbt. Die meisten Cadmiumsalze sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in Mineralsäuren. Das Chlorid, sowie das Nitrat und das Sulfat sind in Wasser löslich. In Anlehnung an das Quecksilber bildet das Cadmium mit den Halogenen leicht lösliche, wenig ionisierte Salze, die an ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit deutlich Komplexbildung erkennen lassen.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Cadmiumsulfat

1. Alkalihydroxyd fällt weißes amorphes Cadmiumhydroxyd $Cd(OH)_2$

$$Cd^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightarrow Cd(OH)_2$$

unlöslich im Überschuß. (Unterschied von Zink und Blei.)

2. Ammoniak fällt ebenfalls weißes Hydroxyd, löslich im Überschuß (Unterschied von Blei) unter Bildung von komplexen Cadmiumamminverbindungen:

$$Cd(OH)_2 + 6\,NH_3 \rightleftarrows [Cd(NH_3)_6]^{\cdot\cdot} + 2\,OH'$$

verdünnt man die Lösung der Amminsalze stark mit Wasser, und kocht, so scheidet sich das Cadmiumhydroxyd wieder aus.

3. Alkali- und Ammoniumkarbonat fällen weißes basisches Karbonat, unlöslich im Überschuß.

4. Cyankalium fällt weißes, amorphes Cadmiumcyanid nur aus konzentrierten Lösungen:

$$Cd^{\cdot\cdot} + 2\,CN' \rightarrow Cd(CN)_2$$

leicht löslich im Überschuß:

$$Cd(CN)_2 + 2\,CN' \rightleftarrows Cd(CN)_4''$$

Aus der Lösung des komplexen Cadmiumcyanids erzeugen die vorerwähnten Reagentien keine Fällung; Schwefelwasserstoff dagegen zersetzt es leicht unter Abscheidung von gelbem Cadmiumsulfid (Unterschied von Kupfer)

$$Cd(CN)_4'' + H_2S \rightarrow CdS + 2\,HCN + 2\,CN'$$

5. Schwefelwasserstoff erzeugt je nach den Versuchsbedingungen Niederschläge von allen Nuancen von kanariengelber, orangeroter bis fast brauner Farbe. In neutralen Lösungen, sowohl in der Kälte, als auch in der Hitze fällt hellgelbes, sehr schlecht zu filtrierendes Cadmiumsulfid. Aus stark sauren, kalten Lösungen (auf

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

100 cc Lösung 2—10 cc konz. H_2SO_4, oder 2—4 cc konz. HCl)[1]) fällt sofort gelbes, bald orange werdendes Sulfid, das sehr leicht zu filtrieren ist. Diese Niederschläge sind nicht reines CdS, sondern sie enthalten stets kleinere oder größere Mengen Cd_2Cl_2S, $Cd(SO_4)S$ usw. je nach der Säurekonzentration.

Das Cadmiumsulfid ist unlöslich in Schwefelalkalien (Unterschied von Arsen, löslich in warmer verdünnter Salpetersäure, in kochender Schwefelsäure (1 : 5) (Unterschied von Kupfer) und besonders leicht löslich in Salzsäure, wegen der Bildung von Komplexen.

Fügt man zu einer verdünnten Cadmiumsulfatlösung einen großen Überschuß von Kaliumjodid hinzu, und versetzt nun die Lösung vorsichtig mit Schwefelwasserstoffwasser, so erhält man das Cadmiumsulfid in vollkommen klarer kolloidaler Lösung, die auf Zusatz von Alkalisulfat leicht koaguliert.

6. **Schwefelammonium** erzeugt aus ammoniakalischer Lösung kolloides gelbes Cadmiumsulfid, welches leicht durch das Filter geht (vgl. S. 184).

Reaktionen auf trockenem Wege.

Cadmiumverbindungen auf der Kohle mit Soda erhitzt geben einen braunen Beschlag von Cadmiumoxyd.

Reduziert man eine Cadmiumoxydverbindung in der oberen Reduktionsflamme des Bunsenbrenners, so wird das Cadmiumoxyd zu Metall reduziert, welches sich leicht verflüchtigt und in der oberen Oxydationsflamme wieder zu Oxyd verbrennt, das auf einer außen glasierten Porzellanschale als brauner Anflug aufgefangen werden kann. Diesem Oxyd ist immer etwas Metall beigemengt, das leicht Silberion zu Metall reduziert. Bestreicht man daher den Cadmiumoxydbeschlag mit Silbernitratlösung, so erscheinen die bestrichenen Stellen blauschwarz, infolge des ausgeschiedenen Silbers:

$$Cd + 2\,Ag^{\cdot} \rightarrow Cd^{\cdot\cdot} + 2\,Ag$$

Will man einen durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag auf diese Art auf Cadmium prüfen, so röstet man die Probe in der oberen Oxydationsflamme, und verfährt erst dann wie oben geschildert.

---

[1]) Vgl.: Follenius, Zeitschr. f. analyt. Ch. 13; 428; (1874) und W. D. Treadwell, Zeitschr. f. analyt. Ch. 52; 459 (1913).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- und Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme bei starker Sättigung der Perle grün, bei schwacher Sättigung blau gefärbt; in der Reduktionsflamme entfärbt sie sich, falls nicht viel Kupfer zugegen ist, im anderen Falle wird sie rotbraun und undurchsichtig, infolge von ausgeschiedenem Kupfer. Spuren von Kupfer lassen sich in der Perle mit Sicherheit wie folgt erkennen: Zu der in der Oxydationsflamme kaum sichtbar blau gefärbten Perle fügt man eine Spur Zinn oder irgend eine Zinnverbindung hinzu, erhitzt in der Oxydationsflamme bis zur völligen Lösung des Zinns, geht langsam in die Reduktionsflamme und entfernt die Perle rasch aus der Flamme. In der Hitze erscheint sie farblos, beim Erkalten aber wird sie rubinrot und durchsichtig. Hält man die Perle zu lange in die Reduktionsflamme, so bleibt sie farblos; durch vorsichtige Oxydation kommt aber doch die rubinrote Farbe zum Vorschein. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und kann auch zum Nachweis des Zinns benützt werden.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohre erhitzt, oder einfacher am Kohlensodastäbchen, erhält man schwammiges Metall, kein Korn.

Kupfersalze färben die Flamme blau oder grün.

Cadmium Cd. At.-Gew. = 112·40.

Ordnungszahl 48; Dichte 9·80; Atomvolumen 131; Schmelzpunkt 321°; Siedepunkt 766°; Wertigkeit 2; Normalpotential $Cd/Cd^{\cdot\cdot} = -0{\cdot}4$; $E_h\, Cd/0{\cdot}1n\ Cd(CN)_4'' + 0{\cdot}5n\ CN' = -0{\cdot}86$.

Das Cadmium ist ein häufiger Begleiter des Zinks, man trifft es daher in vielen Zinkblenden an. Als typische Cadmiummineralien kennt man nur den hexagonal kristallisierenden Greenockit (CdS) und das reguläre CdO.

Das wichtigste Handelssalz ist das Sulfat von der Formel: $3\,CdSO_4 \cdot 8\,H_2O$. Es läßt sich gut umkristallisieren. Um es zu reinigen, fällt man die konzentrierte wässerige Lösung mit Alkohol, filtriert, wäscht mit Alkohol, und trocknet mit Filtrierpapier.

Das Cadmium ist ein silberweißes duktiles Metall, es steht in der Flüchtigkeit zwischen dem Zink und dem Quecksilber. An der Luft erhitzt verbrennt es mit starkem Glanz zu braunem Cadmiumoxyd.

Lösungsmittel für Cadmium ist die Salpetersäure. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen es nur langsam unter Wasserstoffentwicklung. (Cadmium zeigt hohe Überspannung für Wasserstoff.)

Das Cadmium bildet das braun bis schwarze Cadmiumoxyd CdO, das beim Auflösen in Säuren das farblose $Cd^{\cdot\cdot}$-Ion bildet.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Trennung von Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Cadmium von den vorhergehenden Gruppen und voneinander.

Um diese Metalle von den vorhergehenden zu trennen, säuert man die Lösung mit Salpetersäure[1]) an (auf 100 *ccm* Lösung sollten 10 bis 15 *ccm* Doppeltnormalsäure zugegen sein) und sättigt mit Schwefelwasserstoff in der Kälte; dann fügt man ebensoviel Wasser hinzu,[2]) als Flüssigkeit vorhanden ist, leitet von neuem Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtriert und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus.

Der so erhaltene Niederschlag enthält Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Cadmium als Sulfide, welche nach Tabelle V, Seite 224, getrennt und nachgewiesen werden.

Das Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlages enthält die Metalle der vorhergehenden Gruppen.

Es folgen nun Metalle, die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, deren Sulfide Sulfosäureanhydride sind und sich daher in Schwefelalkalien, unter Bildung von Sulfosalzen, lösen.

Hieher gehören: Arsen, Antimon, Zinn (Gold, Platin, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Selen und Tellur).

Arsen As. At.-Gew. = 74·96

Ordnungszahl 33, Wertigkeit 3 und 5.

Zwei allotrope Modifikationen.

	Dichte	Atomvolumen	Schmelzpunkt (unter Druck)	Siedepunkt
graue, metallische Form	5·72	13·1	817°	633° (760 *mm* Hg)
gelbe, unstabile, nicht metallische Form . .	2·03	38·1	—	—

[1]) Man wendet Salpetersäure nur dann zum Ansäuern an, wenn Blei zugegen ist, was immer in der Vorprüfung erkannt wird, sonst ist es immer vorteilhafter, Salzsäure oder Schwefelsäure zu verwenden. Der Grund, weshalb man so viel Säure verwendet, ist, um zu verhindern, daß Zink gleichzeitig mit niedergeschlagen wird. Bei Gegenwart von viel Kupfer und wenig Zink fällt Schwefelwasserstoff aus schwach mineralsaurer Lösung alles Zink als Zinksulfid aus; ist dagegen genügend Säure vorhanden, so fällt kein Zink. Ist alles Kupfer aus der Lösung als Sulfid gefällt, so fällt beim Verdünnen mit Wasser und weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Zink mehr aus.

[2]) Das oben erwähnte Verdünnen mit Wasser ist unumgänglich notwendig, weil sonst Cadmium unter Umständen nicht gefällt würde. Es

Tabelle V. **Trennung von Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Cadmium.**

Die durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfide (HgS, PbS, CuS Bi_2S_3 und CdS) behandelt man in einer Porzellanschale mit Salpetersäure von der Dichte 1·2 und erwärmt; es lösen sich alle Sulfide, ausgenommen das Quecksilbersulfid. Man filtriert und wäscht mit Wasser aus.

Rückstand (HgS)

Man löst in Königswasser, verdampft fast zur Trockene, versetzt mit Wasser und filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab.

Das Filtrat versetzt man mit Zinnchlorür; eine weiße Fällung von Hg_2Cl_2, die auf weiteren Zusatz von $SnCl_2$ grau wird, zeigt **Quecksilber** an.

Lösung [$Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Cd(NO_3)_2$]

Man dampft auf ein kleines Volumen ein, fügt einige Kubikzentimeter verdünnter Schwefelsäure hinzu[1]) und verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, verdünnt nach dem Erkalten mit wenig[2]) Wasser und filtriert.

Rückstand ($PbSO_4$)

Das Entstehen des weißen Rückstandes von $PbSO_4$ zeigt Blei an. Man kontrolliert durch die Kohlensodastäbchenreaktion: Duktiles Metallkorn, löslich in Salpetersäure, zeigt **Blei** an.

Lösung [$Cu(SO_4)$, $Bi_2(SO_4)_3$, $CdSO_4$]

Man übersättigt die Lösung mit Ammoniak und filtriert:

Rückstand ($BiSO_4OH$)

Der weiße Niederschlag: $BiSO_4OH$ zeigt bei richtigem Arbeiten[3]) Wismut an. Man kontrolliert aber stets die Anwesenheit des Wismuts, indem man den Niederschlag auswäscht, ihn in wenig HCl löst und die salzsaure Lösung mit einer alkalischen Lösung von Kaliumstannit versetzt. Eine schwarze Fällung (metallisches Wismut) zeigt sicher **Wismut** an.

Lösung ($[Cu(NH_3)_4]SO_4 - [Cd(NH_3)_6]SO_4$)

Eine blaue Färbung der Lösung zeigt **Kupfer** an.

Man versetzt mit KCN bis zur Entfärbung und leitet H_2S ein: Ein gelber Niederschlag zeigt **Cadmium** an.[4])

Man konstatiert mittels der Flammenreaktion. Zu diesem Zweck bringt man etwas von dem abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag an einen Asbestfaden, röstet sorgfältig in der oberen Oxydationsflamme und erzeugt dann auf der Porzellanschale den Oxydbeschlag (Seite 222).

Wird der braune Beschlag beim Befeuchten mit Silbernitratlösung blauschwarz, so ist **Cadmium** anwesend.

[1]) Bei Anwesenheit von viel Blei wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der salpetersäurehaltigen Lösung sofort ein weißer Niederschlag von Bleisulfat entstehen. Bei Gegenwart von nur wenig Blei entsteht der Niederschlag erst nach dem Vertreiben der Salpetersäure durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Verdünnen mit wenig Wasser.

[2]) Zu viel Wasser darf man nicht zusetzen, weil sonst das Wismut als basisches Sulfat gefällt würde.

[3]) Häufig entsteht hier eine weiße oder braune Fällung von $Al(OH)_3$ oder $Fe(OH)_3$, wenn die ursprüngliche Substanz diese Körper enthielt und der Schwefelwasserstoffniederschlag mangelhaft gewaschen wurde.

[4]) Bei Gegenwart von viel Kupfer entsteht manchmal beim Einleiten von H_2S in die farblose Lösung eine rote kristallinische Fällung von Rubeanwasserstoff $(CSNH_2)_2$ (vgl. S. 318).

Normalpotentiale $As/As''' = 0{\cdot}3$; $HAsO_2/HAsO_4'' = ca.\ 0{\cdot}58$.

Vorkommen. Arsen ist sehr verbreitet in der Natur; es findet sich in kleinen Mengen in fast allen Sulfiden, so auch in Zinkblenden und Pyriten; daher ist fast alles Zink und die Schwefelsäure des Handels arsenhaltig.

Das Arsen kommt gediegen in nierenförmigen Massen als Scherbenkobalt vor, ferner als Trioxyd, As_2O_3: regulär kristallisierend als Arsenikblüte und monoklin als Claudetit. Die wichtigsten Arsenerze sind Sulfide, Arsenide und Sulfosalze:

Realgar As_2S_2, monoklin; Auripigment As_2S_3, rhombisch; Arsenkies (Mißpickel) FeAsS, rhombisch; helles Rotgüldigerz $(AsS_3)Ag_3$, hexagonal; ferner Arsenide von Eisen, Nickel, Kobalt und Platin der allgemeinen Formel MAs_2; Fahlerz: regulär kristallisierende Gemische von Sulfoarseniten und Sulfoantimoniten hauptsächlich von den Metallen Kupfer, Quecksilber, Eisen und Zink.

Das Arsen kann in zwei allotropen Modifikationen auftreten. In der stabilen Form als graues, sprödes Metall, hexagonal kristallisiert, das in feiner Verteilung schwarz oder braun erscheint. Ferner als gelbe, unbeständige Form, erhältlich durch rasche Kondensation von Arsendämpfen, die ebenfalls gelb gefärbt sind. Die gelbe Form ist im Gegensatz zu der grauen in Schwefelkohlenstoff löslich und geht sehr rasch bei der Belichtung in die stabile graue Modifikation über. Die gelbe Form bildet wie der gelbe Phosphor eine vieratomige Molekel (As_4).

Lösungsmittel: In Salzsäure ist Arsen unlöslich, leichtlöslich dagegen in Salpetersäure und Königswasser. Verdünnte Salpetersäure löst das Metall unter Bildung von arseniger Säure $As(OH)_3$; konzentrierte Salpetersäure und Königswasser oxydieren zu Arsensäure H_3AsO_4. Die beiden Oxyde des Arsens:

Arsentrioxyd	und	Arsenpentoxyd
As_2O_3 [1])		As_2O_5

verhalten sich in wässeriger Lösung wie Säureanhydride.

A. Arsen(3)verbindungen.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Arsen leicht zu dampfförmigem Arsentrioxyd, wobei ein typischer Knoblauchgeruch wahrnehmbar ist. Bei der raschen und weitgehenden Kondensation

würde nach Filtration des Schwefelwasserstoffniederschlages in das Filtrat übergehen und auf Zusatz von Schwefelammonium mit den Gliedern der III. Gruppe niedergeschlagen werden. Verdünnt man aber, wie oben angegeben, mit Wasser, so fällt sicher alles Cadmium als Sulfid aus.

[1]) Im Dampfzustand und in Nitrobenzollösung hat man ausschließlich Doppelmoleküle As_4O_6.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

des Dampfes bilden sich weiße, diamantglänzende winzige Oktaeder, welche für das Arsentrioxyd charakteristisch sind. Bei vorsichtiger Kühlung kann das Arsentrioxyd in Form eines amorphen Glases (Arsenglas) erhalten werden, das allmählich in die kristallinische Modifikation übergeht, indem es weiß und undurchsichtig (porzellanartig) wird.

Wir kennen das Arsentrioxyd in drei verschiedenen Modifikationen:

1. reguläres Arsentrioxyd (Giftmehl),
2. rhombisches bzw. monoklines Arsentrioxyd,
3. amorphes, glasiges Arsentrioxyd.

Die kristallinische Modifikation ist schwer löslich in Wasser (80 Teile kalten Wassers lösen 1 Teil Arsentrioxyd), die amorphe, glasige bedeutend leichter (25 Teile Wasser lösen in der Kälte 1 Teil Arsentrioxyd).

Beim Behandeln des Arsentrioxyds (Giftmehl) mit Wasser wird es von letzterem nicht benetzt; es schwimmt zum Teil auf demselben wie Mehl und verrät dadurch oft seine Anwesenheit.

In Salzsäure löst sich das Arsentrioxyd ziemlich leicht, besonders in der Wärme, und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in wasserfreien glänzenden Oktaedern aus.

Als Säureanhydrid löst sich das Arsentrioxyd schon in ganz verdünnten Laugen, in Alkalikarbonat und in Ammoniak unter Bildung von einwertigen Arseniten:

$$As_2O_3 + 2\,OH' \rightarrow 2\,AsO_2' + H_2O$$

Die arsenige Säure $As(OH)_3$ ist nicht beständig. Sie spaltet sehr leicht Wasser ab und geht in das Anydrid über. Die wässerige Lösung stellt eine sehr schwache Säure dar. Dissociationskonstante der ersten Stufe $K_1 = \text{ca. } 10^{-8}$.

Mit Chlor verbindet sich das Arsen leicht zu Arsentrichlorid $AsCl_3$, das sich als Chlorid der arsenigen Säure genau so verhält, wie die entsprechende Phosphorverbindung PCl_3. Es ist eine farblose, bei 134° C siedende Flüssigkeit, welche analog allen Säurechloriden durch Wasser praktisch vollständig hydrolytisch gespalten wird:

$$AsCl_3 + 3HOH \rightleftarrows 3\,H^{\cdot} + 3\,Cl' + As(OH)_3$$

Die wässerige Lösung des Arsenchlorids enthält daher, ebenso wie die verdünnte salzsaure Lösung des Trioxyds, das Arsen als arsenige Säure. Dabei ist in der Lösung noch ein labiles Gleichgewicht zwischen der orthoarsenigen und metaarsenigen Säure anzunehmen:

$$As(OH)_3 \rightleftarrows HAsO_2 + H_2O$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Wir wollen der Einfachheit halber die Reaktionen des dreiwertigen Arsens in saurer Lösung mit der orthoarsenigen Säure $As(OH)_3$, in der alkalischen Lösung mit dem Metarsenition AsO_2' als dem charakteristischen Bestandteil formulieren, entsprechend den leicht darstellbaren Alkalisalzen, z. B. $NaAsO_2$.

Die Sulfoarsenite wollen wir als Orthosalze formulieren, entsprechend den leicht erhältlichen $(NH_4)_3AsS_3$ mit dem AsS_3'''-Ion, respektive $HAsS_3''$ und H_2AsS_3' je nach der Acidität.

Im Gegensatz zum $Sb^{...}$ scheint $As^{...}$ keine Oxyarsenite zu bilden. Mit zunehmender Konzentration des Chlorwasserstoffes nimmt auch die Menge des Arsenchlorids zu und in ganz konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ist fast alles Arsen als Trichlorid vorhanden. Erhitzt man eine solche Lösung von arseniger Säure in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, so entweicht Arsentrichlorid. Leitet man gleichzeitig Chlorwasserstoffgas ein, wodurch die höchste erreichbare Konzentration des Chlorwasserstoffes erzielt wird, so gelingt es leicht, alles Arsen aus der Lösung als Arsentrichlorid zu verflüchtigen. Beim Eindampfen einer salzsauren Lösung von arseniger Säure verflüchtigt sich daher unter Umständen alles Arsen als Trichlorid.

Reaktionen auf nassem Wege.

Löslichkeitsverhältnisse der Arsenite: Die Arsenite der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen Arsenite sind in Wasser unlöslich, aber löslich in Säuren.

1. **Schwefelwasserstoff** fällt aus sauren Lösungen rasch gelbes, flockiges Arsentrisulfid:

$$2\,H_3AsO_3 + 3\,H_2S \rightarrow 6\,H_2O + As_2S_3.$$

Das Arsentrisulfid ist in Salzsäure ganz unlöslich, sogar ziemlich konzentrierte, kochende Salzsäure (1 : 1) löst es nicht.[1]) Konzentrierte Salpetersäure oxydiert es zu Arsensäure und Schwefelsäure:

Sehr leicht löst sich das Arsentrisulfid bereits in den schwächsten Alkalien und Sulfoalkalien, so z. B. in Ammoniak, Ammonkarbonat und Ammonsulfid:

$$As_2S_3 + 2\,OH' \rightarrow AsO_2' + H_2AsS_3'$$

$$As_2S_3 + H_2S + 2\,HS' \rightleftarrows 2\,H_2AsS_3'$$

$$As_2S_3 + 2\,H_2O + 2\,CO_3'' \rightarrow AsO_2' + H_2AsS_3' + 2\,HCO_3'$$

[1]) Durch längeres Erhitzen mit ganz konzentrierter Salzsäure wird das Arsensulfid allmählich in flüchtiges Arsenchlorid und Schwefelwasserstoff zersetzt (vgl. B. 30, 1649 [1897]).

Von Wasserstoffsuperoxyd wird die Arsenit- und Sulfoarsenitlösung glatt zu Arseniat und Sulfat oxydiert. Auf diese Weise lassen sich Arsenite am bequemsten in Arseniate überführen.

Beim Ansäuern einer Sulfoarsenitlösung wird alles Arsen wieder als Trisulfid gefällt:

$$2\,H_2AsS_3' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,H_2S + As_2S_3$$

Auch beim Ansäuern eines äquimolaren Gemisches von Oxy- und Sulfoarsenit sollte die Fällung noch quantitativ sein:

$$\left.\begin{matrix} H_2AsS_3' \\ AsO_2' \end{matrix}\right\} + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,H_2O + As_2S_3$$

Da aber beim Ansäuern leicht etwas Schwefelwasserstoff entweicht, sichert man die vollständige Fällung des Arsens durch erneutes kurzes Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Um das Arsen aus seinen Lösungen als Trisulfid abzuscheiden, ist es daher immer nötig, gehörig anzusäuern, um die Bildung löslicher Sulfosalze zu verhindern.

2. Silbernitrat erzeugt aus neutralen Arsenitlösungen eine gelbe Fällung von Silberorthoarsenit (Unterschied von Arsensäure):

$$AsO_2' + 3\,Ag^{\cdot} + 2\,OH' \rightarrow Ag_3AsO_3 + H_2O$$

löslich in Salpetersäure und Ammoniak:

$$Ag_3AsO_3 + 3\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,Ag^{\cdot} + As(OH)_3$$

$$Ag_3AsO_3 + HOH + 3\,NH_3 \rightarrow 2\,OH' + AsO_2' + 3\,[Ag(NH_3)]^{\cdot}$$

Durch Kochen dieser ammoniakalischen Silberlösung scheidet sich metallisches Silber ab, während die arsenige Säure in Arsensäure übergeht.

Um die Fällung quantitativ zu gestalten, muß man noch ein Alkali, am besten Ammoniak, hinzufügen. Da aber die Lösung des Arsenits bereits alkalisch reagiert, so ist es sehr schwer, den neutralen Punkt zu treffen. Meistens fügt man zu viel Alkali hinzu. Es ist daher praktischer, falls man die Fällung quantitativ machen will, was aber in der Regel ganz unnötig ist, da es nur darauf ankommt, die Farbe des Niederschlages zu konstatieren, um festzustellen, ob ein Arsenit oder Arseniat vorliegt, das Silbernitrat tropfenweise so lange mit Ammoniak zu versetzen, bis der entstandene Niederschlag des Silberoxyds sich eben löst. Diese Lösung, welche $Ag(NH_3)_2NO_3$ enthält, wird dann zur Fällung benützt. Falls jetzt die Lösung noch zu alkalisch sein sollte, so leitet man Kohlendioxyd ein.

Liegt eine chloridhaltige Lösung vor, welche auf arsenige Säure zu prüfen ist, so säuert man sie mit Salpetersäure an und versetzt

mit einem Überschuß von Silbernitrat, wodurch die Salzsäure quantitativ als Chlorsilber ausfällt, das abfiltriert wird. Das Filtrat, das die arsenige Säure und überschüssiges Silbernitrat enthält, überschichtet man sorgfältig mit verdünntem Ammoniak: Es entsteht alsdann an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten eine gelbe Zone von Silberarsenit. Die Reaktion ist sehr empfindlich.

3. **Magnesiumchlorid** erzeugt in verdünnten Arsenitlösungen bei Gegenwart von Ammoniak und Ammonchlorid keine Fällung (Unterschied von Arseniaten).

4. **Jodlösung** wird durch arsenige Säure entfärbt, indem letztere zu Arsensäure oxydiert wird; die Reaktion verläuft nur in alkalischer Lösung quantitativ:

$$AsO_2' + J_2 + 2\,HCO_3' \rightarrow 2\,J' + 2\,CO_2 + H_2AsO_4'$$

Man macht die Lösung, wie in der Gleichung angegeben, mit Bikarbonat alkalisch und nicht mit Soda oder gar mit Natronlauge, weil diese Jod binden durch Jodatbildung:

$$6\,OH' + 3\,J_2 \rightleftarrows 5\,J' + JO_3'$$

5. **Zinnchlorür (Bettendorffs Probe).** Fügt man zu konzentrierter Salzsäure einige Tropfen einer arsenige Säure enthaltenden Lösung und hierauf $^1/_2$ *ccm* mit Zinnchlorür gesättigte konzentrierte Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit rasch braun und nach einigem Stehen scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Arsen aus.[1]) Erhitzen beschleunigt die Reaktion. Eine verdünnte, wässerige Lösung von arseniger Säure gibt die Reaktion nicht.

6. **Natriumhypophosphit** NaH_2PO_2 reduziert eine stark saure Lösung von arseniger Säure beim Erwärmen zu metallischem Arsen, das sich in kolloidaler Form ausscheidet. Sehr empfindlich.

B. Arsen(5)verbindungen.

Das Arsenpentoxyd, welches durch Erhitzen der Arsensäure erhalten wird, ist eine weiße schmelzbare Substanz, die durch Glühen in Arsentrioxyd übergeht:

$$As_2O_5 \rightarrow As_2O_3 + O_2$$

In Wasser ist das Arsenpentoxyd reichlich löslich unter Bildung der Arsensäure:

$$As_2O_5 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,OAs(OH)_3$$

welche ähnlich der Phosphorsäure stufenweise dissociiert. In neutraler bis ganz schwach saurer Lösung besteht primäres Arseniat mit dem

[1]) Vgl. hierzu H. Scheucher, Über unsichtbare Spiegel von Arsen, Antimon und Wismut, Wiener Monatsch. 42, 411 (1921).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Ion H_2AsO_4'; in phenolphtalein-alkalischer Lösung besteht das sekundäre Arseniat mit dem Ion $HAsO_4''$. Die Werte der Dissociationskonstanten sind wie folgt:

$$K_1 = 5 \cdot 10^{-3};\ K_2 = 4 \cdot 10^{-5};\ K_3 = 6 \cdot 10^{-10}$$

Beim Erhitzen spaltet die Arsensäure ziemlich leicht Wasser ab. Ohne Bildung von Pyroarsensäure entsteht direkt Metarsensäure $HAsO_3$, welche sich beim Lösen in Wasser rasch wieder zur Orthosäure hydratisiert.

Wir wollen der Einfachheit halber die Sulfoarsenate mit dem Ion AsS_4''', die Sulfoxyarsenate mit dem Ion $SAsO_3'''$ formulieren. In diesen Sulfoxyarsenaten muß der Sauerstoff stufenweise ersetzbar durch Schwefel angenommen werden. Mit steigendem Sauerstoffgehalt im Anion steigt die Schwerlöslichkeit der Barium- und Strontiumsalze. Salze des Ions AsO_2S_2''' lassen sich darstellen.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Arseniate der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Säuren.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Schwefelwasserstoff.** Leitet man Schwefelwasserstoff in eine kalte, mäßig saure Arsensäurelösung, so bleibt die Flüssigkeit lange Zeit klar; allmählich aber trübt sie sich, indem die Arsensäure, unter Abscheidung von Schwefel, zu arseniger Säure reduziert wird, welch letztere dann rasch als Trisulfid fällt.

$$AsO_4H_3 + H_2S \rightarrow H_2O + S + H_3AsO_3$$
$$2\,AsO_3H_3 + 3\,H_2S \rightarrow 6\,H_2O + As_2S_3$$

Leitet man den Schwefelwasserstoff in der Hitze in die Lösung ein, so findet die Reaktion weit rascher statt und infolgedessen auch die Fällung als Trisulfid.

Bei Anwesenheit von viel konzentrierter Salzsäure und raschem Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte, fällt rasch alles Arsen als Arsenpentasulfid aus:

$$2\,AsO_4H_3 + 5\,H_2S \rightarrow 8\,H_2O + As_2S_5$$

Arbeitet man mit konzentrierter, salzsaurer Lösung in der Wärme, so fällt ein Gemisch von Penta- und Trisulfid.

Dieses eigentümliche Verhalten läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die konzentrierte salzsaure Lösung das Arsen zum wesentlichen Teil als Pentachlorid enthält, welches sich mit Schwefelwasserstoff rasch zu Pentasulfid umsetzt. Mit der Arsensäure, welche in verdünnter salzsaurer Lösung vorwiegt, reagiert der

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Schwefelwasserstoff wesentlich anders. Nach Mac Cay[1]) entsteht zunächst Monthionarsensäure:

$$H_3AsO_4 + H_2S \rightarrow H_2O + H_3SAsO_3$$

die in mäßig saurer Lösung langsam zerfällt nach der Gleichung:

$$H_3SAsO_3 \rightarrow H_3AsO_3 + S$$

Die arsenige Säure bildet mit der Salzsäure der Lösung schon merkliche Mengen von Trichlorid, so daß mit weiterem Schwefelwasserstoff nun rasch Arsentrisulfid gefällt wird.

In der Hitze wird die Fällung mit vorausgehender Reduktion zur Arsen(3)stufe begünstigt.

Will man aus einer Arsensäurelösung das Arsen rasch mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von wenig Säure niederschlagen, so reduziert man die Arsensäure zuerst durch Kochen mit schwefliger Säure und leitet, nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefeldioxyds durch Kochen, Schwefelwasserstoff ein, wobei sofort die Fällung des Trisulfids entsteht.

Das Arsenpentasulfid ist wie das Trisulfid in kochender Salzsäure (1 : 1) völlig unlöslich, leicht löslich in Alkalien, Ammonkarbonat und Schwefelalkalien.

$$As_2S_5 + 4\,OH' \rightarrow H_2O + (AsS_4)H'' + (SAsO_3)H''$$
$$As_2S_5 + 4\,CO_3'' + 3\,H_2O \rightarrow 2\,HCO_3' + (AsS_4)H'' + (SAsO_3)H''$$
$$As_2S_5 + S'' + 2\,HS' \rightarrow 2\,(AsS_4)H''$$

Durch Ansäuern dieser Lösungen fällt das Arsenpentasulfid wieder aus:

$$2\,(AsS_4)H'' + 4\,H^{\cdot} \rightarrow As_2S_5 + 3\,H_2S$$
$$\left.\begin{matrix}(AsS_4)H'' \\ (SAsO_3)H''\end{matrix}\right\} + 4\,H^{\cdot} \rightarrow As_2S_5 + 3\,H_2O$$

Durch rauchende Salpetersäure wird das Arsenpentasulfid zu Schwefelsäure und Arsensäure oxydiert, ebenso durch ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd.

2. Silbernitrat fällt aus neutralen Lösungen schokoladebraunes Silberarseniat (Unterschied von arseniger Säure und Phosphorsäure):

$$(AsO_4)H'' + OH' + 3\,Ag^{\cdot} \rightarrow H_2O + Ag_3(AsO_4)$$

löslich in Säuren und in Ammoniak. Bei längerem Einleiten von CO_2 in die ammoniakalische Lösung fällt der Niederschlag wieder aus.

3. Magnesiumchlorid erzeugt bei Gegenwart von Salmiak

[1]) Z. anorg. Ch. 29, 36 (1902).

und Ammoniak eine weiße kristallinische Fällung von Magnesiumammoniumarseniat:

$$(AsO_4)H'' + NH_3 + Mg^{\cdot\cdot} \rightarrow \begin{matrix} Mg \\ NH_4 \end{matrix} \diagdown\!\diagup (AsO_4)$$

Dieser Niederschlag ist in ammoniakhaltigem Wasser fast unlöslich und wird daher zur quantitativen Abscheidung des Arsens benützt. Durch Glühen geht er in Magnesiumpyroarseniat über:

$$2\ AsO_4MgNH_4 \rightarrow H_2O + 2\ NH_3 + Mg_2As_2O_7$$

4. Ammonmolybdat, in großem Überschuß, erzeugt in salpetersaurer Lösung bei Siedehitze eine gelbe kristallinische Fällung von Ammoniumarsenmolybdat:

$$H_3AsO_4 + 12\ MoO_4'' + 3\ NH_4^{\cdot} + 21\ H^{\cdot} \rightarrow$$
$$12\ H_2O + \underline{(NH_4)_3AsO_4,\ 12\ MoO_3}$$

Noch schwerer löslich als das Ammoniumarsenmolybdat sind das entsprechende Rubidium- und besonders das Cäsiumsalz.

Die als Reagens verwendete Ammonmolybdatlösung wird wie folgt bereitet: Man löst 150 *g* käufliches Ammonmolybdat: $(NH_4)_6\ Mo_7O_{24}.4\ H_2O = 3\ (NH_4)_2\ MoO_4 + 4\ H_2MoO_4$ zu einem Liter in destilliertem Wasser und gießt diese Lösung in ein Liter Salpetersäure von der Dichte 1·2, wobei weiße Molybdänsäure anfänglich gefällt, dann aber in der Salpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst wird.[1])

Fügt man zu dieser Lösung Arsensäure, so bildet sich zunächst die lösliche Arsenmolybdänsäure, die sich sofort mit vorhandenem Ammonnitrat (aus dem Ammonmolybdat stammend) umsetzt, unter Bildung des in Säuren unlöslichen Ammonsalzes der Arsenmolybdänsäure.

Dieses Ammonsalz ist aber löslich in Arseniaten der Alkalien unter Bildung anderer, arsenreicherer, komplexer Säuren, deren Ammonsalze in Salpetersäure löslich sind. Daher muß man stets einen großen Überschuß des Ammonmolybdats zur Fällung der Arsensäure verwenden.[2])

Auch in Alkalien und Ammoniak löst sich das Ammonsalz der Arsenmolybdänsäure mit Leichtigkeit auf:

$$(NH_4)_3AsO_4,\ 12\ MoO_3 + 22\ OH' + H_2O \rightarrow 12\ MoO_4'' +$$
$$AsO_4H_2' + 3\ NH_4^{\cdot}$$

aus welcher Lösung die Arsensäure mittels Magnesiumchlorid als weißes kristallinisches Magnesiumammoniumarseniat gefällt wird.

---

[1]) Häufig scheiden sich aus dieser Lösung gelbe Krusten von Molybdänsäure ($H_2MO_4 + H_2O$) ab.

[2]) Durch Zusatz einer konzentrierten Ammonnitratlösung nimmt die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich zu.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Wie wir später sehen werden, verhält sich die Phosphorsäure Magnesiumsalzen und Ammonmolybdat gegenüber genau so wie die Arsensäure. Sind daher Phosphorsäure und Arsensäure gleichzeitig in einer Lösung vorhanden, so fällt man zuerst das Arsen mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid, filtriert und oxydiert das Sulfid mit rauchender Salpetersäure zu Arsensäure. Eine in dieser Lösung mittels Ammonmolybdat erhaltene Fällung kann jetzt nur von Arsensäure herrühren und ebenso würde eine, im Filtrat vom Arsensulfid, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes durch Ammonmolybdat erzeugte gelbe Fällung die Anwesenheit der Phosphorsäure anzeigen.

C. Reaktionen, welche sowohl die Arsentrioxyd- als auch die Arsenpentoxydverbindungen geben.

1. Die Marsh-Liebigsche Arsenprobe.[1]) Alle Arsenverbindungen werden in saurer Lösung durch naszierenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff AsH_3 reduziert.

$$As_2O_3 + 6\,H_2 \rightarrow 3\,H_2O + 2\,AsH_3$$
$$As_2O_5 + 8\,H_2 \rightarrow 5\,H_2O + 2\,AsH_3$$
$$As_2S_3 + 6\,H_2 \rightarrow 3\,H_2S + 2\,AsH_3$$

Die Reduktion der Sulfide geht langsam vor sich, die der Oxyde sogar bei gewöhnlicher Temperatur rasch. Als Reduktionsmittel wendet man Zink und Schwefelsäure an.

Der erhaltene, sehr giftige, farblose Arsenwasserstoff besitzt eine Eigenschaft, welche uns gestattet, die minimalsten Spuren von Arsen, bis zu $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ *mg* As mit der gewöhnlichen Apparatur und mikroanalytisch sogar noch 10^{-7} *mg* As mit Sicherheit zu erkennen. Leitet man das Gas durch eine mit Wasserstoff gefüllte glühende Glasröhre, so zerfällt es in Wasserstoff und metallisches Arsen, welch letzteres sich in Form eines braunschwarzen Arsenspiegels kurz hinter der Erhitzungsstelle an der Röhrenwandung ansetzt.

Die Probe ist enorm empfindlich und muß mit der allergrößten Vorsicht ausgeführt werden. Da fast alle Reagentien, namentlich das Zink und die Schwefelsäure des Handels, oft geringe Spuren von Arsen enthalten, so würde, falls diese zur Marsh-Liebigschen Probe verwendet würden, stets die Anwesenheit von Arsen konstatiert werden, wenn auch das Untersuchungsobjekt vollständig frei davon wäre.

[1]) Vgl. Zeitschr. angew. Ch. (1905), 416; ferner Ch. Ztg. (1912), 1465. Ferner die mikrochemische Ausführung der Probe nach Billeter u. Marfurt, Helv. Chim. Acta 6 (1923), 771.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Marsh-Liebigsche Probe findet dort Anwendung, wo es sich um die Auffindung so kleiner Arsenmengen handelt, daß sie nach den bisher besprochenen Methoden nicht nachgewiesen werden könnten. Bei Vergiftungsfällen und für den Nachweis von Arsen in Tapeten wendet man die Marsh-Liebigsche Methode oder Modifikationen derselben ausschließlich an und wir wollen dieselbe etwas eingehend besprechen, da für das völlige Gelingen der Probe, Bildung und Eigenschaften des Arsenwasserstoffes nach allen Richtungen bekannt sein müssen.

Bildung und Eigenschaften des Arsenwasserstoffes.

a) Bildung. Arsenwasserstoff wird, wie bereits erwähnt, erhalten durch Reduktion von Arsenverbindungen mittels naszierenden Wasserstoffes. Zur Entwicklung des letzteren wendet man reines Zink und reine Schwefelsäure an. Bei Verwendung anderer Metalle und Säuren, wie Zinn und Salzsäure, Eisen und Schwefelsäure, werden zwar ebenfalls Arsenverbindungen zu Arsenwasserstoff reduziert, allein bei Anwendung von Eisen wird stets ein Teil des Arsens in festen Arsenwasserstoff verwandelt oder zu metallischem Arsen reduziert, welche in dem Reduktionsgefäß zurückbleiben und daher nicht zur Bestimmung gelangt. Zinn und Salzsäure reduzieren die Sauerstoffverbindungen des Arsens bei gewöhnlicher Temperatur nur höchst unvollkommen,[1]) während sich die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure glatt bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Chemisch reines Zink löst sich in chemisch reiner, verdünnter Schwefelsäure fast gar nicht auf, weshalb es vorteilhaft ist, das Zink durch einen geringen Zusatz eines fremden Metalls zu aktivieren. Zusatz eines Tropfens Platinchlorwasserstoffsäure bewirkt anfänglich eine raschere Wasserstoffentwicklung, die aber bald nachläßt und durch Zusatz von mehr Platin nicht mehr beschleunigt werden kann. Außerdem hat der Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure den Nachteil, daß erhebliche Mengen Arsen vom Platin zurückgehalten werden;[2]) man kann nach dieser Methode Mengen von As_2O_3 unter 0·005 *mg* nicht mehr nachweisen.[3]) Weit bessere Resultate erhält man mit Zinkplatinlegierungen; so fand F. Hefti[3]) bei Anwendung einer Legierung mit 10% Platin, daß die Wasserstoffentwicklung gleichmäßig und dauernd beschleunigt und viel weniger Arsen vom Platin

[1]) So konnte Vanino (Z. f. angew. Ch. 1902, S. 827) mittels Zinn und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Mengen unter 2 *mg* As_2O_3 und sogar bei gleichzeitigem Zusatz von Platin, Mengen unter $^1/_{10}$ *mg* nicht mehr nachweisen.

[2]) Bernstein, Inaug.-Dissert. Rostock 1870.

[3]) F. Hefti, Inaug.-Dissert. Zürich 1907.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

zurückgehalten wurde. Man kann so Mengen As_2O_3 bis zu 0·00005 *mg* sicher nachweisen. Das beste Aktivierungsmittel aber ist Kupfer in Form einer Zinkkupferlegierung, die wie folgt bereitet wird:[1]) 20 *g* Kahlbaumsches Zink („für forensische Zwecke") werden in einem kleinen hessischen Tiegel geschmolzen. In das flüssige Metall rührt man mit einer Zinkstange eine Spur Kupfer („Naturkupfer C" von B. Ullmann & Cie. in Fürth) ein und granuliert durch Eingießen in Wasser, wobei man Sorge trägt, daß die Oxydschicht möglichst vollständig im Tiegel zurückbleibt. Mit dieser Legierung und einer 15%igen Schwefelsäure erhält man eine dauernde, regelmäßige Gasentwicklung und es gelingt, Mengen As_2O_3 bis zu 0·00025 *mg* sicher nachzuweisen.

Auch in alkalischer Lösung wird As, As_2O_3, As_2O_5, AsS_3 durch naszierenden Wasserstoff leicht zu Arsenwasserstoff reduziert, so durch Natriumamalgam, Aluminium oder Devardasche Legierung und Kalilauge. Die Reduktion erfolgt sehr rasch und es kann der Arsenwasserstoff mittels der Gutzeitschen (vgl. Seite 243) Reaktion in wenigen Minuten nachgewiesen werden. Gegenwart von organischer Substanz verhindert die Reaktion; 3 *ccm* Urin, worin 1 *mg* As_2O_3 gelöst war, gaben nach stundenlanger Behandlung mit Devardascher Legierung und Kalilauge keine Spur von Arsenwasserstoff. In solchen Fällen muß die organische Substanz zerstört werden, ehe man auf Arsen prüft (vgl. Seite 240 und 242).

Arsenwasserstoff wird auch erhalten durch Lösen mancher Arsenide in Salz- oder Schwefelsäure:

$$Zn_3As_2 + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,Zn^{\cdot\cdot} + 2\,AsH_3$$

Durch den elektrischen Strom werden Arsenite, nicht aber Arseniate, in alkalischer Lösung reduziert. Es lassen sich daher nach E. Covelli[2]) Arsenite neben Arseniaten nachweisen.

Erwähnen will ich noch, daß gewisse Schimmelpilze, namentlich Penicillium brevicaule, die Fähigkeit besitzen, flüchtiges Äthylkakodyloxyd ($[As(C_2H_5)_2]_2O$)[3]) zu bilden, das durch einen knoblauchartigen Geruch ausgezeichnet ist, wenn der Nährboden auch nur Spuren von Arsen in löslicher Form enthält. Unlösliche Arseniate entwickeln bei Gegenwart obiger Pilze kein Äthylkakodyloxyd.[4])

Die Eisenarsenide werden durch Säuren nur schwer angegriffen, entwickeln aber bei Anwesenheit von überschüssigem Eisen, infolge der Bildung von naszierendem Wasserstoff, reichlich gas-

---

[1]) F. Hefti, Inaug.-Dissert. Zürich 1907.
[2]) Ch. Ztg. 1909, S. 1209.
[3]) B. 47, 2640 (1914).
[4]) B. 1914, S. 2641.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

förmigen und festen Arsenwasserstoff; daher liefert arsenhaltiges Schwefeleisen mit Säuren stets arsenhaltigen Schwefelwasserstoff.

b) Eigenschaften. Arsenwasserstoff ist ein farbloses, unangenehm riechendes, äußerst giftiges Gas, welches durch Erhitzen bei Luftabschluß in Arsen und Wasserstoff zerfällt:

$$4\ AsH_3 \rightarrow As_4 + 3\ H_2$$

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt er zu Wasser und Arsentrioxyd. Durch festes Jod wird er unter Bildung von Jodwasserstoff in Arsenjodid verwandelt:

$$AsH_3 + 3\ J_2 \rightarrow AsJ_3 + 3\ HJ$$

Diese Reaktion findet statt, wenn man Arsenwasserstoff über festes Jod leitet. Man benützt diese Eigenschaft, um Schwefelwasserstoff von Arsenwasserstoff zu befreien, da Schwefelwasserstoff auf festes Jod nicht einwirkt, sondern nur auf wässerige Jodlösungen.[1]) Durch Schwefelwasserstoff wird Arsenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber bei Temperaturen von 230° C an, unter Bildung von Schwefelarsen und Wasserstoff.

Arsenwasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel: Silbersalze werden zu Metall reduziert (siehe Seite 243).

Die Ausführung der Marsh-Liebigschen Probe.

Man verwendet hiezu zweckmäßig den in Fig. 21 abgebildeten, von G. Lockemann[2]) beschriebenen Apparat.

In den ca. 100—150 *ccm* fassenden Kolben *K* bringt man 6—8 *g* granuliertes, kupferhaltiges Zink und etwa 20 *ccm* arsenfreie Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure von der Dichte 1·82 + 7 Vol. Wasser). Es beginnt sofort eine lebhafte, regelmäßige Wasserstoffentwicklung und nach 20 Minuten ist die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt. Man zündet hierauf den bei *b* entweichenden Wasserstoff an, wobei man eine Flamme von 2 bis 3 *mm* Höhe erhält. Während des ganzen Versuches sorgt man dafür, daß die Flamme diese Größe behält; sollte sie größer werden, so kühlt man den Kolben *K* durch Einstellen in kaltes Wasser ab, im umgekehrten Falle vergrößert man sie durch Nachgießen von etwas mehr Schwefelsäure oder durch Einstellen des Kolbens *K* in warmes Wasser.

---

[1]) Jacobson, B. 20 (1887), S. 1999. Nach F. Politzer, Ztschr. anorgan. Ch. 64 (1909), S. 121, wirkt trockenes Jod bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich ein.

[2]) Zeitschr. angew. Ch. (1905) 427 u. 491.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Vor jedem Versuch hat man sich von der Arsenfreiheit der Reagentien (Zink und Schwefelsäure) zu überzeugen. Das geschieht, indem man die mit Kupferdrahtnetz umwickelte, 5 *mm* weite, zu

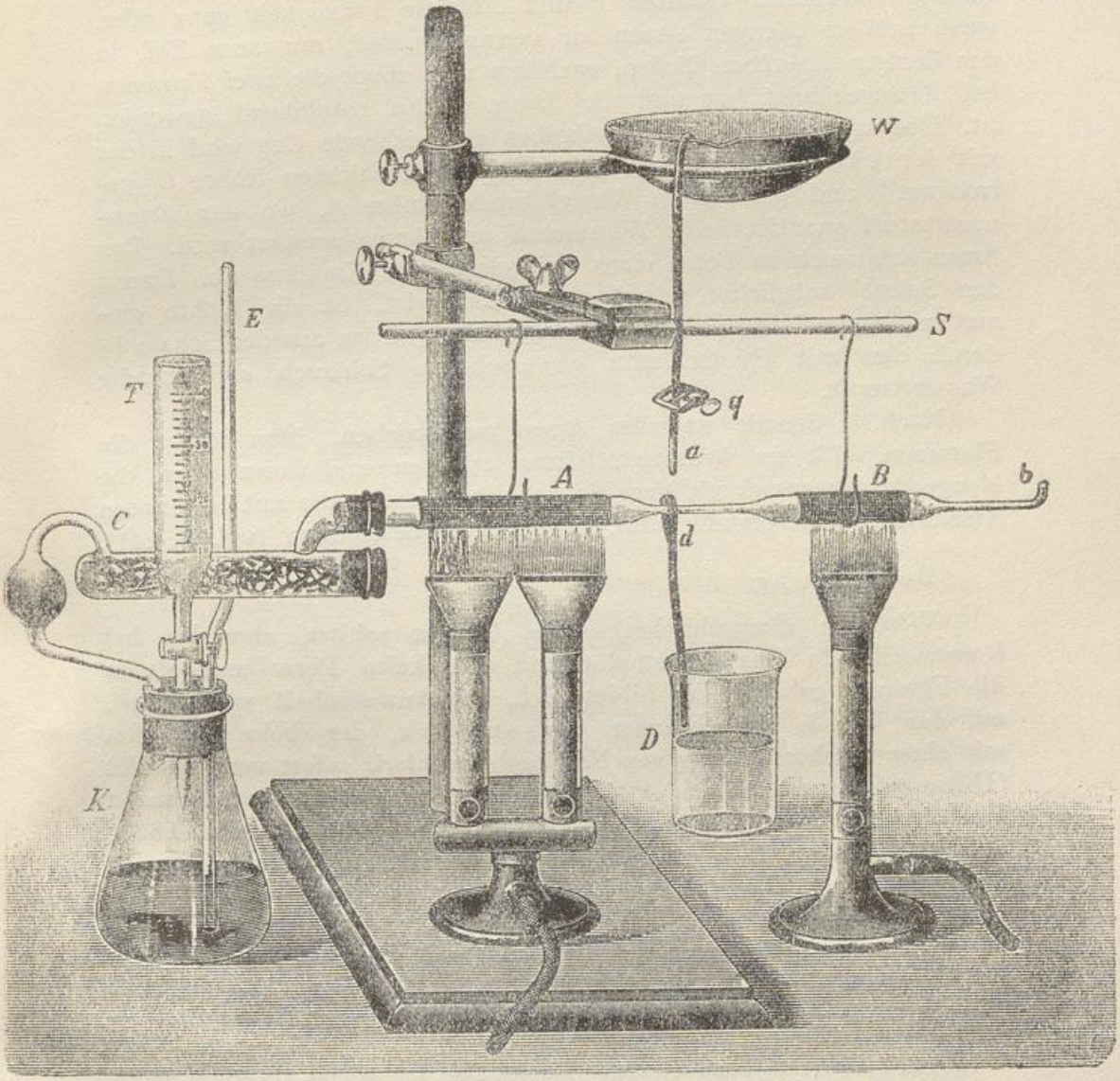


Fig. 21.

einer 1·5—2 *mm* weiten Kapillare ausgezogene Röhre von schwer schmelzbarem Glase bei *B* erhitzt. Entsteht nach 20 Minuten in der engen Kapillare rechts von der Erhitzungsstelle kein Arsenspiegel, so sind die Reagentien rein und man schreitet zu dem eigentlichen Versuch.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Man bringt die auf Arsen zu prüfende, schwefelsäurehaltige Lösung, die frei von organischen Substanzen, Sulfiden, Chloriden, Nitraten oder anderen oxydierenden Substanzen sein muß, in den mit Teilung versehenen Trichter *T* und läßt die Flüssigkeit ganz oder, wenn größere Mengen Arsen zu vermuten sind, nur zum Teil in den Zersetzungskolben fließen, nachdem man zuvor die zwei Flammen bei *A* angezündet hat und die Röhre dunkel rotglühend geworden ist. Das aus dem Entwicklungskolben entweichende Gas wird in der mit kristallisiertem Chlorcalcium beschickten Röhre *C* getrocknet[1]) und gelangt in die glühende Röhre *A*, wo der Arsenwasserstoff quantitativ in Wasserstoff und Arsen zersetzt wird. Das Arsen setzt sich in Form eines Spiegels in der Kapillare ab. Damit der Spiegel möglichst scharf abgegrenzt wird, ist die Röhre einmal mit einem Lampendocht *d* umwickelt, auf den aus der Schale *W* durch den mit Quetschhahn *q* versehenen Schlauch *a* beständig Wasser tropft.

Nach 1 Stunde ist alles Arsen ausgetrieben. Man löscht die Flammen, läßt im Wasserstoffstrom erkalten und kann dann die Menge des Arsens durch Vergleichen mit Spiegeln, die mit bekannten Arsenmengen hergestellt sind, sehr genau bestimmen (vgl. S. 241).

Bemerkung.

Wird die Gasentbindungsröhre *A* nicht erhitzt, aber das bei *b* entweichende Gas angezündet und eine kalte Porzellanschale in die Flamme gehalten, so bildet sich, bei Anwesenheit von Arsen, auf der Schale ein brauner Arsenfleck, der beim Betupfen mit einer frischen Lösung von Natriumhypochlorit sofort verschwindet (Unterschied von Antimon).[2]) Die Probe in dieser Form wurde zuerst von James Marsh angegeben (Edinb. New Philos. Journ. 1836, S. 229, und Rep. f. d. Pharm. 1837, Bd. IX, S. 220) und wird nach ihm die **Marshsche Arsenprobe** genannt.

---

[1]) Man darf, wie Lockemann (loc. cit.) gezeigt hat, das Gas nicht durch gekörntes Chlorcalcium, das sich zwischen Watte- oder Glaswollebäuschen befindet, trocknen, weil diese porösen Stoffe merkliche Mengen Arsenwasserstoff okkludieren.

[2]) Die Natriumhypochloritlösung bereitet man, indem man 7 *g* reines NaOH zu 100 *ccm* in Wasser löst und in der Kälte Chlor einleitet, bis eine Gewichtszunahme von 4·4 *g* erfolgt. Hauptbedingung ist, daß die Lösung alkalisch bleibt. Enthält die Lösung überschüssiges Chlor, so wird sie mit der Zeit sauer und löst dann auch die Antimonflecke. Hypochloritlösungen, die durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit $NaCO_3$ und Abfiltrieren des $CaCO_3$ hergestellt werden, lösen, wenn frisch bereitet, die Antimonflecke nicht auf, wohl aber nach längerem Stehen an der Luft (vgl. Ch. Ztg. 1916, S. 209). Der Grund hievon ist wohl darin zu suchen, daß durch die Einwirkung des CO_2 der Luft sich Chlor entwickelt, das durch Hydrolyse in HOCl und HCl zerfällt, wodurch die Lösung sauer wird.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Hat man einen Spiegel erhalten, so schneidet man die Röhre nach dem Erkalten rechts und links vom Spiegel ab und führt folgende Kontrollproben aus. In der kleinen, beiderseits offenen Röhre (Fig. 22) sitzt der Arsenspiegel. Man hält die Röhre schräg und erhitzt über einer kleinen Flamme, wodurch das Arsen durch die einströmende Luft zu Arsentrioxyd verbrennt, unter Verbreitung des charakteristischen Knoblauchgeruches, den man am oberen weiten Ende der Röhre bei Anwesenheit von nur $^1/_{100}$ *mg* Arsentrioxyd deutlich wahrnehmen kann. Nach dem Erkalten der Röhre setzt sich das gebildete Arsentrioxyd bei *a* an der Glaswandung in Form von diamantglänzenden Oktaedern an, die man mit der Lupe, oft sogar mit bloßem Auge, deutlich erkennen kann.

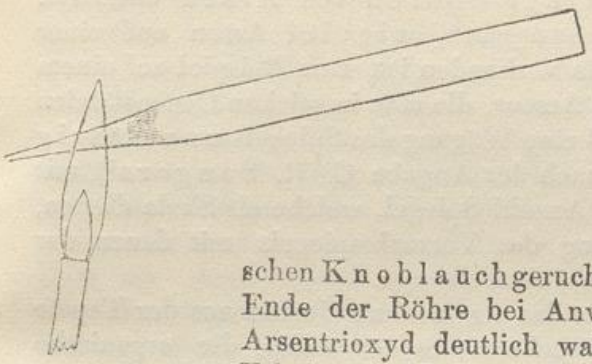


Fig. 22.

Schon diese drei Daten: Metallspiegel, der unter Verbreitung eines Knoblauchgeruches verbrennt und Bildung von diamantglänzenden Oktaedern, genügen, um mit Sicherheit die Anwesenheit von Arsen festzustellen; aber je mehr Beweise man bringen kann, desto zuverlässiger ist das Resultat. Hat man also die Oktaeder erkannt, so schmilzt man die feine Spitze der Röhre zu, bringt mittels einer Kapillarröhre 1—2 Tropfen konzentrierte reine Salzsäure in die Röhre, befeuchtet damit die Kristalle von Arsentrioxyd durch Hin- und Herfließenlassen der Säure, fügt noch 6—10 Tropfen destilliertes Wasser hinzu und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei gelbes Arsentrisulfid entsteht.

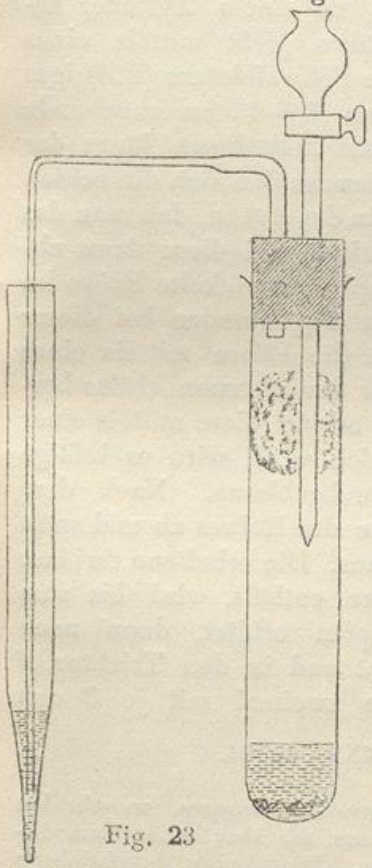


Fig. 23

Den Schwefelwasserstoff entwickelt man am besten aus einer Lösung von Schwefelnatrium durch Einfließenlassen in verdünnte Schwefelsäure, wie in Fig. 23 angedeutet wird. In dem oberen Teile des Reagenzglases befindet sich ein Bausch Watte, welcher verhindert, daß Flüssigkeitsteile durch Überspritzen in die Arsenlösung gelangen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Als Beispiel der praktischen Anwendung dieser Methode wollen wir einen sehr häufig vorkommenden Fall hier genau erörtern; nämlich den Nachweis von Arsen in Tapeten etc. Es wird kaum eine Tapete geben, die nicht geringe Spuren von Arsen enthielte. Es handelt sich aber darum anzugeben, wieviel Arsen auf einer bestimmten Fläche der Tapete vorhanden ist, zum Beispiel auf einem Quadratmeter. Die Menge des Arsens, die man in solchen Gegenständen findet, ist jedoch so gering, daß eine Wägung des Spiegels unzulässig wäre. Man erzeugt deshalb nach der Angabe C. R. Sangers[1]) mit bekannten Arsenmengen eine Anzahl Spiegel, welche als Skala dienen, und erhält durch Vergleichung des Versuchsspiegels mit denen der Skala die wirklich vorhandene Arsenmenge.

Wir müssen also zunächst das Arsen ohne Verlust aus der Tapete extrahieren und zu diesem Zwecke ist es notwendig, die organische Substanz zu zerstören, was am besten wie folgt geschieht:

Zerstörung der organischen Substanz.[2])

Man wickelt genau 1 dm^2 der Tapete zu einem Zylinder zusammen, bringt diesen in eine Einschmelzröhre, gießt mittels eines langstieligen Trichters 2 *ccm* reine rauchende Schwefelsäure (25%iges Oleum, Kahlbaum) hinzu. Hierauf gießt man 3—4 *ccm* rauchende Salpetersäure in ein kleines Reagenzglas und läßt dieses längs der Wandung des Rohres sorgfältig hinuntergleiten, so daß sich die beiden Säuren nicht mischen und schmilzt die Röhre in der Art zu, daß man das obere Ende zu einer dicken Kapillare auszieht und diese dann abschmilzt. Nun erhitzt man die mit Asbestpapier umwickelte Röhre im Kanonenofen langsam auf ca. 230° und erhält $1^1/_2$ Stunden bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten zieht man die Röhre mittels eines vorher daran befestigten Drahtes so weit aus der eisernen Hülse hervor, daß nur die Kapillare herausragt und erhitzt diese mittels einer kleinen Bunsenflamme. Sobald das Glas weich wird, wird es infolge des im Innern herrschenden Druckes durchgeblasen. Nach dem Entweichen der Gase sprengt man die Spitze des Rohres ab und spült Spitze und Rohr in eine Porzellanschale aus. Die erhaltene farblose Lösung,[3]) welche alles Arsen als Arsensäure enthält, wird bis zum starken Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt, dann nach dem Erkalten mit 15 *ccm* Wasser verdünnt und in den Trichter *T* (Fig. 21, Seite 237) gegossen, die Schale zweimal mit je 3 *ccm*

[1]) Amer. Acad. of Arts and Sciences Bd. XXVI, S. 24.

[2]) F. Hefti, Dissert. Zürich 1907, S. 46.

[3]) Enthält das Papier Eisen- oder Aluminiumverbindungen, so scheiden sich in der Einschmelzröhre wasserfreie Sulfate aus, die aber leicht beim Erwärmen mit Wasser in Lösung gebracht werden. Die soeben beschriebene Methode zur Zerstörung der organischen Substanz übertrifft alle anderen bei weitem an Genauigkeit und sauberer Ausführung.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Wasser nachgespült. Nach Mischung der Flüssigkeit im Trichter mittels eines kleinen Glasstabes, notiert man das Volumen der Flüssigkeit.[1]) Während dieser Operation wird der Marshsche Apparat vorbereitet und von Luft befreit.

Nun bringt man einige Tropfen der Lösung aus dem Trichter *T* in den Reduktionskolben *K*. Erscheint nach 3—4 Minuten kein Spiegel, so fügt man $^1/_8$—$^1/_4$ der Lösung hinzu, und wenn jetzt nach 5 Minuten kein Spiegel erscheint, die ganze Lösung. Man verfährt in dieser Weise, um nicht zu starke Spiegel zu erhalten, weil dann die Menge des vorhandenen Arsens sehr schwer abzuschätzen ist. Nach 25 Minuten hat sich, wenn nicht mehr als 0·05 *mg* Arsentrioxyd vorhanden war, alles Arsen abgeschieden. Hat man nach 15 Minuten unter Anwendung eines Bruchteiles der Lösung einen dieser Arsenmenge entsprechenden Spiegel erhalten, so setzt man nichts mehr von der Flüssigkeit hinzu, läßt aber den Apparat noch 10 Minuten im Gange, löscht dann die Flamme und läßt im Wasserstoffstrome erkalten, vergleicht den Spiegel mit der unten angegebenen Skala, um dessen Gewicht zu ermitteln, und mißt den übrigen Teil der Lösung, um die verwendete Menge derselben festzustellen.

Hat man genügend Material, so führt man mit einer neuen Röhre eine neue Probe aus.

Zum besseren Verständnis seien hier die Resultate einiger Bestimmungen dieser Art angeführt:

Angewendete cm^2 Tapete	Gewicht des Extrakts	Gewicht des verwendeten Extrakts	Gewicht des erhaltenen Spiegels	Gesamtmenge As_2O_3 im Extrakt	As_2O_3 per m^2
100	31·63 *g*	31·63 *g*	0 *mg*	0 *mg*	0 *mg*
100	30·11 *g*	10·23 *g*	0·015 *mg*	0·044 *mg*	4·4 *mg*
		9·87 *g*	0·013 *mg*	0·040 *mg*	4·0 *mg*
100	28·72 *g*	8·32 *g*	0·045 *mg*	0·155 *mg*	15·5 *mg*
		7·53 *g*	0·042 *mg*	0·163 *mg*	16·3 *mg*
50	30·22 *g*	2·64 *g*	0·015 *mg*	0·172 *mg*	34·4 *mg*
		3·22 *g*	0·020 *mg*	0·188 *mg*	37·4 *mg*

Die Vergleichung der Spiegel geschieht am besten in durchgehendem Lichte.

Zur Herstellung der Normalspiegel verfährt man wie folgt: man löst 0·1 *g* reines, sublimiertes Arsentrioxyd in wenig Natriumkarbonat, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und verdünnt bis zum Liter. Von dieser Lösung, wovon 1 *ccm* 0·1 *mg* As_2O_3 enthält, werden 10 *ccm* auf 1 *l* verdünnt und man erhält

[1]) Statt die Flüssigkeit zu messen, kann man sie wägen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

somit eine Lösung, wovon 1 *ccm* 0·001 *mg* As_2O_3 enthält. Von dieser Lösung mißt man mittels einer feinen Pipette 0·25 *ccm*, 0·5 *ccm*, 1 *ccm*, 2 *ccm*, 3 *ccm* etc. ab, bringt sie der Reihe nach in den Marshschen Apparat und erhält die entsprechenden Spiegel. Um diese haltbar zu machen, bringt man in den erweiterten Teil der Röhren ein wenig Phosphorpentoxyd und schmilzt die Röhre zu.[1]) So halten sich die Spiegel im Dunkeln sehr lange; am Lichte blassen sie bald ab. Auch in offenen Röhren halten sich die Spiegel im Dunkeln sehr lange. Spiegel, welche in mit Wasserstoff gefüllten Röhren eingeschmolzen sind, verschwinden nach einigen Monaten.

Nach Billeter[2]) kann die organische Substanz auch folgendermaßen zerstört werden: Die Substanz wird mit rauchender Salpetersäure in der Kälte stehen gelassen, bis sich eine gleichmäßig homogene Flüssigkeit bildet. Dann fügt man etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu, und erwärmt sorgfältig. Die Salpetersäure wird abgeraucht, und die Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Natriumkarbonat neutralisiert. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit 2 *g* Kaliumperchlorat und 0·3 *g* Kaliumbromid gemischt, und im Platintiegel bei dunkler Rotglut bis zum ruhigen Fließen erhitzt. Die Schmelze, die nun alles Arsen als Arsensäure enthält kann nun im Marshschen Apparat weiter verarbeitet werden.

Prüfung von Harn, Blut, Milch, Bier etc. auf Arsen.

(Blut, Milch, Bier etc.)

100 *ccm* der betreffenden Flüssigkeit verdampft man in einer Porzellanschale zur Trockene. Der Rückstand wird mittels eines Spatels möglichst vollständig in eine Einschmelzröhre gebracht und hierauf 4 *ccm* 25%iges Oleum hinzugefügt. Um die letzten Überreste aus der Schale ins Rohr zu bringen, gibt man 2 *ccm* rauchende Salpetersäure in die Schale, benetzt hiemit die ganze Schalenwandung und gießt die Flüssigkeit in ein kleines Reagenzglas ab. Diese Operation wiederholt man zweimal mit je 3 *ccm* der Säure und läßt dann das Reagenzglas in die Einschmelzröhre gleiten. Dann schmilzt man zu und erhitzt während 1 Stunde auf 160°. Nach dem Erkalten öffnet man die Spitze, um den starken Überdruck zu beseitigen, schmilzt wieder zu und erhitzt noch ½—1 Stunde auf 230°. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben.

Bei Harn verfährt man etwas anders. Man verdampft nicht ganz zur Trockene, sondern bis zur Sirupkonsistenz, streicht den Sirup auf ein Schiffchen, das man in die Einschmelzröhre gleiten läßt. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben. Für weitere Methoden

---

[1]) Panzer, Chem. Zentralbl. 1903, II, S. 821.

[2]) O. Billeter und E. Marfurt, Helv. 6, 771 (1923).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

zum Nachweis von Arsen in organischen Substanzen siehe O. Billeter und E. Marfurt, l. C.

2. Die Gutzeitsche Arsenprobe[1]) gründet sich auf das Verhalten von Arsenwasserstoff zu einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat (1 : 1) oder besser zum festen Salz. Zuerst färbt sich das Silbernitrat gelb und dann schwarz; es spielen sich hiebei folgende Reaktionen ab:

$$1)\ 6\ AgNO_3 + AsH_3 \rightarrow \underbrace{AsAg_3,\ 3\ AgNO_3}_{\text{gelb}} + 3\ HNO_3\ ^{2})$$

$$2)\ AsAg_3,\ 3\ AgNO_3 + 3\ HOH \rightarrow As(OH)_3 + 3\ HNO_3 + 6\ Ag$$

Man führt die Probe wie folgt aus: In ein kleines Reagenzglas (Fig. 24) bringt man eine geringe Menge der zu prüfenden Substanz, wirft ein Körnchen arsenfreies Zink hinein, übergießt mit verdünnter Schwefelsäure und schiebt in den oberen Teil der Röhre einen Bausch Watte, der als Filter dient. Über die Mündung des Glases legt man ein Stück Filtrierpapier und auf dieses einen Kristall von Silbernitrat.

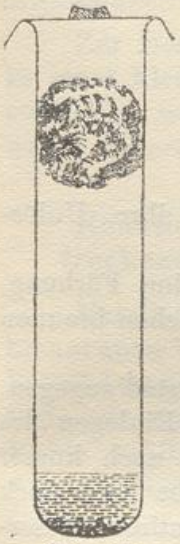


Fig. 24.

Ist Arsen zugegen, so färbt sich das Silbernitrat zuerst gelb und bald darauf schwarz.

Diese Reaktion, welche vielfach zur raschen Prüfung von Säuren des Handels auf Arsen verwendet wird, ist nicht so zuverlässig, wie die Bettendorffsche Probe (Seite 229), weil Phosphorwasserstoff[3]) und Antimonwasserstoff mit Silbernitrat ganz ähnliche Reaktionen geben, während sie nicht von Zinnchlorür reduziert werden.

Läßt man Arsenwasserstoff auf eine verdünnte Silbernitratlösung einwirken, so entsteht die gelbe Verbindung, $AsAg_3$, $3\ AgNO_3$ nicht, weil dieselbe durch das Wasser sofort zersetzt wird:

$$AsH_3 + 6\ Ag^{\cdot} + 3\ HOH \rightarrow 6\ H^{\cdot} + H_3AsO_3 + 6\ Ag$$

Filtriert man das ausgeschiedene Silber ab und überschichtet das Filtrat mit Ammoniak, so entsteht eine gelbe Zone von Silberarsenit.

Diese Reaktion verläuft nie ganz quantitativ; das ausgeschiedene Silber enthält stets geringe Mengen Ag_3As.

Macht man die Silberlösung ammoniakalisch, so wird der Arsenwasserstoff wohl quantitativ absorbiert; allein das ausgeschiedene Silber ist immer noch arsenhaltig und die Lösung enthält geringe

[1]) Pharm. Ztg. 1879, S. 263.
[2]) B. 19 (1883), 2435.
[3]) Das im Handel vorkommende Zink enthält oft geringe Mengen Phosphor

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Mengen Arsensäure. Erhitzt man aber die Silbernitrat und Ammonarsenit enthaltende Lösung zum Sieden, so geht die arsenige Säure, unter Abscheidung von Silber, quantitativ in Arsensäure über.

Es werden unter diesen Umständen für je 1 AsH_3, 8 Ag abgeschieden:

$$AsH_3 + 8\,Ag^{\cdot} + 10\,OH' \rightarrow HAsO_4'' + 8\,Ag + 6\,H_2O$$

Filtriert man das ausgeschiedene Silber ab und neutralisiert das Filtrat mit Salpetersäure, so entsteht eine braune Fällung von Silberarseniat.

Etwas weniger empfindlich als die ursprünglich Gutzeitsche Reaktion, aber recht empfehlenswert, ist die von Flückiger[1]) und Lehmann[2]) angegebene Modifikation derselben.

Statt Arsenwasserstoff auf Silbernitrat lassen sie ihn auf Merkurichloridpapier[3]) einwirken, wobei dieses zuerst gelb und durch weitere Einwirkung des Arsenwasserstoffes braun gefärbt wird.[4]) Die genaue Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nicht bekannt. Vielleicht bildet sich zuerst:

$$AsH_3 + 3\,HgCl_2 \rightarrow 3\,HCl + As(HgCl)_3$$

und dann durch weitere Einwirkung des AsH_3:

$$As(HgCl)_3 + AsH_3 \rightarrow 3\,HCl + As_2Hg_3$$

Charakteristisch für diese Arsenverbindungen ist ihre Unlöslichkeit in 80%igem Alkohol.

Antimonwasserstoff in geringer Menge erzeugt keine Färbung, dagegen in etwas größerer Menge, einen in Alkohol löslichen braunen Fleck.

Sind daher sowohl Arsen- als auch Antimonwasserstoff zugegen, so erkennt man die Anwesenheit des ersteren durch Einlegen des ausgeschnittenen Fleckes in 80%igen Alkohol, wobei nach kurzer Zeit der braune Antimonfleck verschwindet und der gelbe Arsenfleck deutlich zum Vorschein kommt. Ist aber sehr viel Antimonwasserstoff zugegen, so verschwindet der dadurch erzeugte grauschwarze Fleck beim Behandeln mit Alkohol nicht mehr, so daß in diesem Falle der Nachweis des Arsens unmöglich ist.[5])

3. Die Reinschsche Probe[6]) ist recht bequem, wenn auch nicht so empfindlich, wie die soeben besprochenen Proben.

---

[1]) Arch. d. Pharm. [3] 27 (1889).

[2]) Pharm. Ztg. Berlin 36 (1892).

[3]) Zur Herstellung des Merkurichloridpapiers, benetzt man Filtrierpapier mit einer alkoholischen Lösung von Merkurichlorid, verdunstet den Alkohol und wiederholt die Operation 4—5mal.

[4]) A. Gotthelf, J. Soc. Chem. Ind. 22 (1903), S. 191.

[5]) Vgl. auch C. R. Sanger, Proceed. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences, Vol. XLIII (1907), S. 297. Vgl. Bd. II, 6. Aufl., S. 174.

[6]) J. prakt. Ch. 24 (1841), S. 244.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Taucht man in eine salzsaure Lösung von arseniger Säure einen Streifen blanken Kupferbleches, so färbt sich das Kupfer grau, indem sich Arsen auf das Kupfer niederschlägt, unter Bildung von Kupferarsenid von der Formel As_2Cu_5.

Aus konzentrierten Lösungen scheidet sich das Arsen schon in der Kälte, aus verdünnten erst in der Hitze ab. Bei Anwesenheit von viel Arsen schält sich das graue Kupferarsenid vom Kupfer ab. Da Antimon ebenfalls durch Kupfer aus seinen Lösungen abgeschieden wird, so muß die Anwesenheit des Arsens in der grauen Masse durch eine Reaktion auf trockenem Wege bestätigt werden. Arsensäure wird ebenfalls durch Kupfer reduziert, aber nur in der Hitze.

Man wendet die Reinschsche Probe häufig an zum Nachweis von Arsen in Tapeten. Die zerschnittene Tapete wird mit Salzsäure (1 : 2) übergossen, ein Stückchen blankes Kupferblech zugesetzt und erhitzt, wobei eine Graufärbung des Kupfers die Anwesenheit von Arsen anzeigt.

Zur Bestätigung, erhitzt man das grau gewordene Kupferblech in einer kleinen Röhre von schwer schmelzbarem Glase im Wasserstoffstrom, wobei man einen Arsenspiegel erhält, der nach Seite 239 weiter untersucht wird.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Metallisches Arsen verbrennt unter Verbreitung von Knoblauchgeruch. Mit Soda gemengt und auf der Kohle erhitzt, geben alle Arsenverbindungen diesen Geruch.

Sauerstoffverbindungen des Arsens werden in der oberen Reduktionsflamme leicht zu Metall reduziert. Hält man unmittelbar über die Probe eine durch Wasser gekühlte, außen glasierte Porzellanschale, so kondensiert sich der Metalldampf auf derselben, unter Bildung eines braunschwarzen Beschlages, der, mit Natriumhypochloritlösung be-

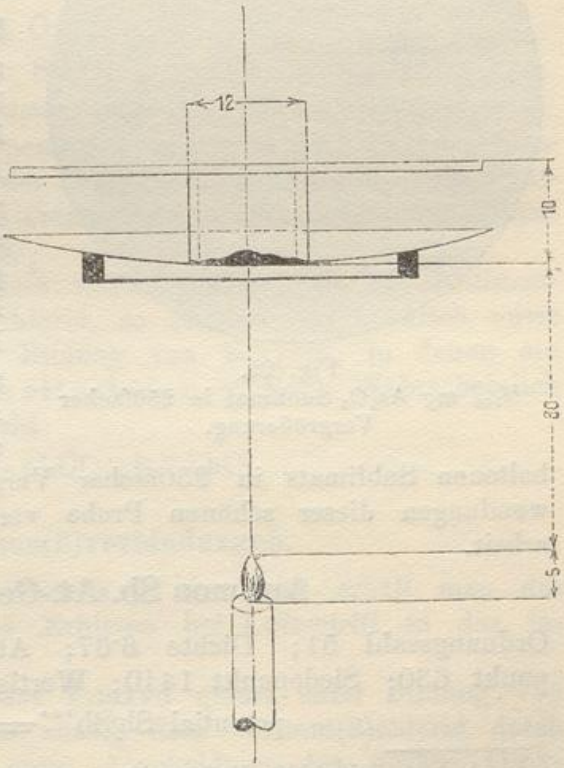


Fig. 25.

tupft, sofort verschwindet,[1]) indem das Arsen zu Arsensäure oxydiert wird.

Hält man die Porzellanschale nicht unmittelbar über die Reduktionsflamme, sondern über die obere Oxydationsflamme, so erhält man einen Oxydbeschlag, indem der emporsteigende Arsendampf mit fahler Flamme zu Arsentrioxyd verbrennt und sich an die Schale ansetzt.

Befeuchtet man den Beschlag mit Silbernitratlösung und haucht dann mit Ammoniak an, so entsteht eine eigelbe Färbung $(AsO_3)Ag_3$, die auf Zusatz von mehr Ammoniak verschwindet (Unterschied von Antimon):

$$As_2O_3 + 6\,Ag^{\cdot} + 6\,OH' \rightarrow 2\,Ag_3(AsO_3) + 3\,H_2O$$

Das Anhauchen mit Ammoniak dient zur Neutralisation der gebildeten Salpetersäure, welche das Silberarsenit in Lösung hält.

In manchen Fällen leistet die mikrochemische Methode von Hartwich und Toggenburg[2]) sehr gute Dienste, namentlich, wenn das Arsen als Arsentrioxyd vorhanden ist. Man mischt die Substanz mit ausgeglühtem Sand, umgibt die auf einem Uhrglas befindliche Mischung mit einem Glaszylinder von $^1/_4$ bis höchstens 1 *cm* Höhe, bedeckt diesen mit einem Deckglas und erhitzt sehr sorgfältig über einem Mikrobrenner, wie in Fig. 25 ersichtlich. Ist Arsentrioxyd vorhanden, so sublimiert es und sammelt sich an dem Deckglas in Form von prächtig ausgebildeten, regulären Oktaedern, die unter dem Mikroskop sehr deutlich wahrgenommen werden können. Fig. 26 zeigt die Photographie eines von $^1/_{100}$ *mg* As_2O_3 erhaltenen Sublimats in 250facher Vergrößerung. Für weitere Anwendungen dieser schönen Probe verweise ich auf die Originalarbeit.

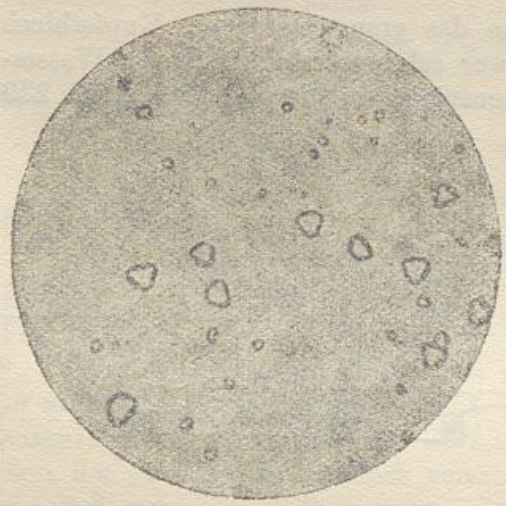


Fig. 26.
$^1/_{100}$ *mg* As_2O_3-Sublimat in 250facher Vergrößerung.

Antimon Sb. At.-Gew. = 121·8.

Ordnungszahl 51; Dichte 6·67; Atomvolumen 18·3; Schmelzpunkt 630; Siedepunkt 1440; Wertigkeit 3 (4) und 5; Normalpotential $Sb/Sb^{\cdot\cdot\cdot} = ca. + 0{\cdot}1$.

[1]) Vgl. Seite 238, Fußnote 2.
[2]) Schweiz. Wochenschrift für Chem. u. Pharm. 1909, Nr. 52, S. 1.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Vorkommen. Das Antimon kommt in der Natur selten in gediegenem Zustand vor; in neuerer Zeit fand man jedoch in Australien größere Mengen des Metalls. Die wichtigsten Verbindungen sind, wie beim Arsen, die Schwefelverbindungen. Der Stibnit (Grauspießglanzerz) Sb_2S_3, rhombisch kristallisierend. Interessant ist die Antimonblende OSb_2S_2 oder Antimonoxysulfid, ein Körper, der sich bei der Fällung des Antimons mit H_2S aus wässeriger Lösung leicht bildet.

Von Sauerstoffverbindungen sei das dimorphe Antimontrioxyd genannt, regulär kristallisierend als Senarmontit und rhombisch als Valentinit, dann der Cervantit (Sb_2O_4). Ferner kommt das Antimon in zahlreichen Sulfosalzen vor, von denen das dreibasische Silbersulfoantimonit oder dunkle Rotgüldigerz $(SbS_3)Ag_3$ erwähnt sein möge.

Das Antimon ist ein silberweißes, sprödes Metall. Lösungsmittel für Antimon ist das Königswasser, durch welches es in Chlorid verwandelt wird. Salpetersäure greift Antimon an, unter Bildung von Antimontrioxyd Sb_2O_3, das von einem Überschuß der Säure weiter zu Pentoxyd Sb_2O_5 oxydiert wird, das in der konzentrierten Säure etwas löslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure wird das Antimon in der Hitze ausschließlich als Sb(3)sulfat gelöst.

Das Antimon bildet drei Oxyde:

Sb_2O_3	Sb_2O_5	Sb_2O_4
Antimontrioxyd	Antimonpentoxyd	Antimontetroxyd

Das Antimontri- und -pentoxyd zeigen amphoteren Charakter. Beim Trioxyd wiegt der basische Charakter vor, beim Pentoxyd der saure Charakter. Das Tetroxyd kann als Antimonylantimonat aufgefaßt werden: $(SbO_3)SbO$.

Mischt man äquimolekulare salzsaure Lösungen von Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid, so reagiert das Gemisch unter Dunkelfärbung, wie bei der Bildung von Körpern, in denen ein Element in zwei Wertigkeitsstufen vorliegt. Wahrscheinlich besteht folgendes Gleichgewicht:

$$SbCl_3 + SbCl_5 \rightleftarrows 2\,SbCl_4$$

A. Antimon(3)verbindungen.

Durch Verbrennen des Metalls an der Luft erhält man das Trioxyd, das durch stärkeres Erhitzen bei Luftzutritt in das indifferente Sb_2O_4 übergeht.

Durch Salzsäure wird das Trioxyd gelöst unter Bildung von Antimontrichlorid $SbCl_3$, das analog dem Wismut(3)chlorid durch Wasser hydrolysiert wird, unter Abscheidung des weißen Oxychlorids SbOCl.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Durch weitere Hydrolyse geht das Oxychlorid leicht in metantimonige Säure $HSbO_2$ über, die ihrerseits schon in der wässerigen Lösung, langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen durch Wasserabspaltung in das weiße Trioxyd übergeht:

$$\overbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}^{\text{weiße Niederschläge}}$$

$$SbCl_3 \rightarrow Sb\begin{matrix}=O\\-Cl\end{matrix} \rightarrow Sb\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix} \rightarrow Sb_2O_3$$

Hydrolyse Hydrolyse Dehydratation

Die weißen Niederschläge lösen sich in verdünnter Alkalilauge unter Bildung von Salzen der metantimonigen Säure, den Metantimoniten, welche in wässeriger Lösung die SbO_2'-Ionen bilden. Auch die Antimonite werden durch Wasser leicht hydrolysiert:

$$SbO_2' + H_2O \rightleftarrows Sb\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix} + OH'$$

Das Antimonoxychlorid $Sb\begin{matrix}=O\\-Cl\end{matrix}$ und das Natriummetaantimonit $Sb\begin{matrix}=O\\-ONa\end{matrix}$ enthalten die einwertige Gruppe $Sb{=}O$, die man als Antimonylgruppe bezeichnet.

In den Salzen des dreiwertigen Antimons tritt dieselbe häufig auf.

Weit beständiger gegen Hydrolyse als die Antimon(3)salze der Mineralsäuren sind Antimonylverbindungen von organischen Oxysäuren. Besonders wichtig ist das Kaliumantimonyltartrat. Mit Laugen scheidet es erst bei $p_H =$ ca. 8 antimonige Säure ab, mit Salzsäure wird erst bei $p_H =$ ca. 3 Antimonylchlorid gefällt.

Das Kaliumantimonyltartrat entsteht beim Kochen einer Lösung von Kaliumhydrotartrat (Weinstein) mit Antimontrioxyd:

$$2\,\begin{matrix}COO'\\|\\(CHOH)_2\\|\\COOH\end{matrix} + Sb_2O_3 \rightarrow H_2O + 2\,\begin{matrix}COO'\\|\\(CHOH)_2\\|\\COO(SbO)\end{matrix}$$

Beim Kochen von Antimontrioxyd mit einer Lösung von Seignettesalz ($KNaC_4H_4O_6$), wird solange Antimontrioxyd gelöst, bis die Lösung phenolphtaleinalkalisch ist:

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$H_2O + 2\,\begin{matrix}COO'\\|\\(CHOH)_2\\|\\COO'\end{matrix} + Sb_2O_3 \rightleftarrows 2\,\begin{matrix}COO'\\|\\(CHOH)_2\\|\\COO(SbO)\end{matrix} + 2\,OH'$$

Dadurch ist bewiesen, daß das Antimonyl komplex an die Weinsäure gebunden ist.

100 *g* Wasser lösen bei 21° C 7·94 *g* Kaliumantimonyltartrat (Brechweinstein)[1]).

Versetzt man eine wässerige Lösung von Brechweinstein mit Salzsäure, so entsteht eine weiße Fällung von Antimonylchlorid:

$$C_4H_4O_6(SbO) + H^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows C_4H_4O_6H' + SbOCl$$

die durch mehr Säure leicht gelöst:

$$SbOCl + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows H_2O + Cl' + Sb^{\cdot\cdot\cdot}$$

und durch Zusatz von mehr Wasser von neuem gefällt wird etc.

Salpetersäure fällt aus dem Brechweinstein die antimonige Säure, weil die zuerst entstehende Antimonylverbindung sofort durch Wasser zersetzt wird.

Wir wollen der Einfachheit halber die Reaktionen von Antimoniten mit dem Ion des Metantimonits SbO_2' wie beim Arsenit formulieren, die Reaktionen der Sulfoantimonite mit dem Ion des Orthosalzes SbS_3''', die Reaktionen der Oxysulfoantimonite mit dem Ion des Metasalzes $Sb\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown\!\!\diagdown S'\end{matrix}$. Außerdem existieren wohl auch noch die Ionen SbS_2', Sb_2S_5'''' und Sb_4S_7'', denen eine Reihe von gut kristallisierenden Salzen entsprechen.

Reaktionen der Antimon(3)verbindungen.

1. **Wasser** fällt zuerst basisches Salz, das durch mehr Wasser in Oxyd übergeführt wird.

2. **Natronlauge, Ammoniak** und **Alkalikarbonate** fällen amorphes Oxydhydrat.

3. **Schwefelwasserstoff** fällt aus nicht zu sauren Lösungen einen flockigen, orangeroten Niederschlag von Antimontrisulfid:

$$2\,Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,H_2S \rightleftarrows 6\,H^{\cdot} + Sb_2S_3$$

Wie in der Gleichung angedeutet, ist das Antimontrisulfid in Salzsäure löslich, in konzentrierter Säure (1 : 1) sehr leicht (Unter-

[1]) Brechweinstein kristallisiert aus wässeriger Lösung mit $^1/_2$ Molekül Wasser: $C_4H_4O_6K(SbO) \cdot {}^1/_2\,H_2O$.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

schied von Arsen), daher muß man bei der Fällung desselben durch Schwefelwasserstoff stets für starke Verdünnung sorgen. Liegt eine Antimonchloridlösung in Salzsäure vor, so verdünnt man nicht sofort stark mit Wasser, weil Oxychlorid ausfallen würde, sondern leitet zunächst einige Zeit Schwefelwasserstoff ein, verdünnt dann mit Wasser und leitet noch bis zur Sättigung ein. Wenn man nicht so verfährt, so trübt sich oft beim Filtrieren von Antimonsulfid, welches in zu saurer Lösung erzeugt wurde, das vollkommen klare Filtrat beim Zusammentreffen mit Wasser (feuchtes Becherglas). Ein erneutes Filtrieren führt zu dem gleichen Resultat. In einem solchen Falle muß man stark mit Wasser verdünnen und dann filtrieren.

Aus stark saurer, siedender Lösung wird eine graphitfarbene, kristalline Modifikation des Antimon(3)sulfids gefällt.[1])

Das Antimontrisulfid ist löslich in Schwefelammonium, unter Bildung von Sulfosalzen:

$$Sb_2S_3 + 3\,HS' + 3\,OH' \rightleftarrows 2\,SbS_3''' + 3\,H_2O$$ [2])

Bei Anwendung von gelbem Schwefelammonium entstehen Ammoniumsalze der Orthothioantimonsäure:

$$Sb_2S_3 + 2\,HS_2' + HS' + 3\,OH' \rightarrow 2\,SbS_4''' + 3\,H_2O$$

Durch längeres Kochen des Ammoniumsulfoantimonits an der Luft scheidet sich häufig das stark rot gefärbte Oxysulfid aus:

$$H_2O + 2\,SbS_3''' + 4\,O_2 \rightleftarrows 2\,S_2O_3'' + 2\,OH' + Sb_2S_2O$$

Durch Kochen von Antimonchlorid mit Natriumthiosulfat erhält man ebenfalls das Oxysulfid:

$$2\,Sb''' + 3\,S_2O_3'' \rightarrow 4\,SO_2 + Sb_2S_2O$$

das sich beim Erwärmen mit Schwefelammonium wieder zu Sulfosalz löst.

Auch in Kali- oder Natronlauge ist das Antimonsulfid unter Bildung von Sulfosalz und Oxysulfosalz löslich:

$$Sb_2S_3 + 2\,OH' \rightleftarrows H_2O + Sb\overset{\diagup\!\!\diagup O}{-}S' + Sb\overset{\diagup\!\!\diagup S}{-}S'$$ [3])

---

[1]) Vortmann und Metzel, Z. anal. Ch. 44, 526 (1905).

[2]) Dieses Triammoniumsulfosalz ist nicht isoliert worden; man kennt nur das Monometallsalz $Sb\overset{=S}{-SNH_4}$ in festem Zustand. In Lösung, besonders bei Gegenwart von viel Schwefelammonium, wird jedenfalls das Ion SbS_3''' vorhanden sein.

[3]) Häufig findet man die Angabe, daß beim Lösen von Sb_2S_3 in Kalilauge ein Gemisch von Sulfo- und Oxysalz entsteht. Dies kann kaum richtig sein, denn die Alkaliantimonite werden leicht durch Wasser in Kalilauge und Oxydhydrat gespalten und das letztere scheidet sich aus. Obige Lösung kann sehr stark mit Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben, folglich enthält sie kein Antimonit.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Für die Auflösung der Sulfide des Antimons in Lauge ist eine Alkalität von p_H ca. 10 erforderlich, für die Oxydulfide und Oxyde etwas mehr.

Durch Säuren werden die Sulfosalze zersetzt unter Abscheidung von Antimontrisulfid und Entwicklung von Schwefelwasserstoff:

$$2\,SbS_3''' + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows 3\,H_2S + Sb_2S_3$$

Die Lösung des Sulfids in Kalilauge scheidet ebenfalls auf Säurezusatz wieder Sulfid aus:

$$SbSO' + SbS_2' + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows Sb_2S_3 + H_2O$$

4. **Zink** fällt aus Antimonverbindungen metallisches Antimon. Man bringt die salzsaure Antimonlösung auf ein Platinblech und taucht ein Stück Zinkblech in die Lösung, so daß das Platin gleichzeitig berührt wird. Das Antimon scheidet sich am Platin mit schwarzer Farbe aus und verschwindet nicht beim Entfernen des Zinks (Unterschied von Zinn).

Auch Zinn und Eisen scheiden aus salzsauren Antimonlösungen leicht metallisches Antimon ab.

5. **Jodkalium** setzt mit Antimontrioxydverbindungen in salzsaurer Lösung kein Jod in Freiheit (Unterschied von Antimonpentoxyd).

6. **Jodlösung** wird von einer schwach alkalischen Brechweinsteinlösung unter Reduktion zu Jodion entfärbt.

B. Antimon(5)verbindungen.

Das Antimonpentoxyd Sb_2O_5 entsteht als gelbes Pulver durch Oxydation von Antimon mit konzentrierter Salpetersäure und schwaches Glühen des Reaktionsprodukts (Antimonsäure). Bei starkem Glühen verliert es Sauerstoff und geht in das sehr beständige Antimonylantimonat Sb_2O_4 über.

In konzentrierter kalter Salzsäure löst sich das Pentoxyd unter Bildung des Pentachlorids:

$$Sb_2O_5 + 10\,H^{\cdot} + 10\,Cl' \rightleftarrows 5\,H_2O + 2\,SbCl_5$$

Versetzt man diese Lösung mit Wasser, so entsteht zunächst eine weiße Fällung von Antimonoxychlorid SbO_2Cl, das durch mehr Wasser in der Hitze leicht in Antimonsäure übergeht:

$$SbCl_5 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,Cl' + SbO_2Cl + 4\,H^{\cdot}$$
$$SbO_2Cl + 2\,H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + H_3SbO_4$$

Weinsäure verhindert die Fällung des Pentachlorids durch Wasser, weil das Oxychlorid, wie das SbOCl (Seite 249), in Weinsäure löslich ist.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Das Antimonpentoxyd ist ein Säureanhydrid, von dem sich, wie vom Phosphorpentoxyd, drei Säuren ableiten,

H_3SbO_4 $HSbO_3$ $H_4Sb_2O_7$

Orthoantimonsäure Metaantimonsäure Pyroantimonsäure

die alle dargestellt worden sind. Von den Salzen dieser Säuren kennt man hauptsächlich die der Meta- und Pyrosäure. Die Trimetallsalze der Orthosäure sind nicht bekannt, wohl aber das Monometallsalz. Alle Antimonate, als Salze der sehr schwachen Antimonsäuren, sind sehr unbeständig und werden durch Wasser sehr leicht hydrolytisch gespalten.

Schmilzt man Antimonpentoxyd mit viel Kaliumhydroxyd, so erhält man eine Schmelze, welche jedenfalls das Trimetallsalz der Orthoantimonsäure enthält. Löst man die Schmelze in wenig Wasser und läßt kristallisieren, so bilden sich warzenförmige, zerfließliche Kristalle von Kaliumpyroantimonat $K_4Sb_2O_7$.

Das zuerst entstandene Orthosalz ist durch das Wasser wie folgt zersetzt worden:

$$2\,SbO_4''' + H_2O \rightleftarrows Sb_2O_7'''' + 2\,OH'$$

Da die Pyroantimonsäure eine ganz schwache Säure ist, hydrolysiert das zerfließliche Kaliumsalz $K_4Sb_2O_7$ schon beim Lösen in kaltem Wasser zu $K_2H_2Sb_2O_7$[1]), welches ein körniges, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver darstellt. In Wasser von 40° bis 50° löst es sich reichlich auf und wir benützen diese Lösung zur Prüfung auf Natrium.

$$Sb_2O_7'''' + 2\,H_2O \rightleftarrows Sb_2O_7H_2'' + 2\,OH'$$

Kocht man das körnige Kaliumsalz anhaltend mit viel Wasser, so nimmt es allmählich Wasser auf und geht in das leichtlösliche Monometallsalz der Orthoantimonsäure über:

$$Sb_2O_7H_2'' + H_2O \rightleftarrows 2\,SbO_4H_2'$$

das beim Verdampfen der Lösung als gummiartige Masse von der Zusammensetzung $2\,KH_2SbO_4 + H_2O$ erhalten wird, durch längeres Kochen der wässerigen Lösung führt die Hydrolyse schließlich zur Bildung weißer pulveriger Antimonsäure:

$$SbO_4H_2' + H_2O \rightleftarrows H_3SbO_4 + OH'$$

Durch Säuren werden alle Antimonate, unter Abscheidung von amorpher Antimonsäure, zersetzt.

Das gummiartige Monometallsalz gibt mit Natriumsalzen eine amorphe Fällung, die erst allmählich kristallinisch wird, während das pyroantimonsaure Kalium sofort die kristallinische Fällung gibt.

---

[1]) Das körnige Salz hat die Zusammensetzung $K_2H_2Sb_2O_7 + 6\,H_2O$.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Zur Bereitung eines empfindlichen Reagens auf Natrium verfährt man wie folgt:

Man versetzt das käufliche Kaliumantimonat, das oft stark mit Antimonit verunreinigt ist, mit konzentrierter Salpetersäure und kocht, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, gießt die Säure ab, wäscht die ungelöste, schwere, pulverige Antimonsäure durch Dekantation mit Wasser und kocht mit doppelt normaler Kalilauge mehrere Minuten. So erhält man das saure, körnige Kaliumsalz ganz rein. Man kühlt ab, schüttelt[1]) und filtriert. Das erhaltene Filtrat reagiert sofort mit einem Tropfen irgend einer normalen Natriumsalzlösung.

Reaktionen der Antimon(5)verbindungen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung des gereinigten Kaliumantimonats in Salzsäure.

Wir wollen der Einfachheit halber die Reaktionen der Antimonsäure in mäßig alkalischer Lösung mit dem Ion $H_2Sb_2O_7''$ formulieren, die Reaktionen der Sulfoantimonate mit dem Ion SbS_4''' und die Reaktionen der Oxysulfoantimonate mit dem Ion SbO_2S_2'''.

1. **Schwefelwasserstoff** fällt aus mäßig sauren Lösungen orangerotes Pentasulfid:

$$2\,SbCl_5 + 5\,H_2S \rightleftarrows 10\,H^{\cdot} + 10\,Cl' + Sb_2S_5$$

Das Antimonpentasulfid ist in starker Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Bildung von Trichlorid und Abscheidung von Schwefel löslich:

$$Sb_2S_5 + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows 3\,H_2S + 2\,S + 2\,Sb'''$$

Ferner löst es sich wie das Trisulfid bei einer Alkalität von p_H ca. 11 in Schwefelalkalien und in Alkalien, nicht aber in Ammonkarbonat. Bei der Behandlung mit Schwefelalkalien entstehen Sulfosalze:

$$Sb_2S_5 + 3\,HS' + 3\,OH' \rightleftarrows 2\,SbS_4''' + 3\,H_2O$$

die durch Säuren unter Abscheidung des Pentasulfids und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Alkalien lösen das Pentasulfid unter Bildung von Sulfosalz und Oxysulfosalz:

$$2\,Sb_2S_5 + 12\,OH' \rightleftarrows 6\,H_2O + SbS_4''' + 3\,SbO_2S_2'''$$

2. **Jodwasserstoff** reduziert Antimonpentoxydverbindungen in saurer Lösung zu Antimontrioxydverbindungen unter Abscheidung von Jod:

$$SbCl_5 + 2\,J' \rightleftarrows Sb''' + 5\,Cl' + J_2$$

[1]) Kaliumpyroantimonat bildet leicht übersättigte Lösungen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

(Unterschied von Antimontrioxyd). Vgl. B. 1915, S. 2068; ferner Ch. Ztg. Rep. 1916, S. 54.

3. **Naszierender Wasserstoff.** Behandelt man eine verdünnte Lösung einer Antimonverbindung, sei es Tri- oder Pentoxydverbindung, mit naszierendem Wasserstoff, so erhält man Antimonwasserstoff neben metallischem Antimon.

Entwickelt man den Antimonwasserstoff in dem Marshschen Apparat (vgl. Seite 237) und leitet das Gas durch eine glühende Röhre, so entsteht, wie beim Arsenwasserstoff, ein Spiegel von metallischem Antimon. Da aber der Antimonwasserstoff weit unbeständiger ist als die entsprechende Arsenverbindung, so findet die Zersetzung bei viel niedrigerer Temperatur statt; man erhält zum Teil vor der Glühstelle einen Antimonspiegel (Unterschied von Arsen).

Zündet man den aus dem Marshschen Apparat entweichenden Antimonwasserstoff an, so verbrennt er mit fahl grüner Farbe zu Wasser und Antimontrioxyd. Hält man einen glatten Porzellantiegeldeckel unmittelbar über die Ausströmungsöffnung, so bildet sich auf dem Deckel ein metallisch glänzender Antimonfleck, der beim Betupfen mit Natriumhypochloritlösung nicht verschwindet (Unterschied von Arsen, vgl. S. 238).

Läßt man Antimonwasserstoff auf Silbernitratlösung[1]) einwirken, so entsteht eine schwarze Fällung von Antimonsilber.

$$SbH_3 + 3\,Ag^{\cdot} \rightleftarrows SbAg_3 + 3\,H^{\cdot}$$

Reaktionen des Antimons auf trockenem Wege.

Antimonverbindungen erteilen der Flamme eine fahle, grünlich weiße Farbe. Mit Soda auf der Kohle erhitzt, erhält man ein sprödes Metallkorn, umgeben von einem weißen Beschlag.

Sauerstoffverbindungen des Antimons werden, in der oberen Reduktionsflamme erhitzt, zu Metall reduziert, das sich verflüchtigt und in der oberen Flamme zu Trioxyd verbrennt, das auf einer außen glasierten Porzellanschale aufgefangen, beim Befeuchten mit Silbernitrat und Anhauchen mit Ammoniak geschwärzt wird, infolge der Ausscheidung von metallischem Silber:

$$Sb_2O_3 + 4\,Ag^{\cdot} + 2\,H_2O + 4\,NH_3 \rightarrow 4\,Ag + Sb_2O_5 + 4\,NH_4^{\cdot}$$

Zinn Sn. At.-Gew. = 118·7.

Ordnungszahl 50; Dichte 7·28; Atomvolumen 16·3; Schmelzpunkt 231·8°; Siedepunkt 2275°; Wertigkeit 2 und 4; Normalpotential $Sn/Sn'' = -0{\cdot}10$; $Sn/Sn'''' = +0{\cdot}05$; $SnOOH'/Sn(OH)_6'' =$ ca. $-0{\cdot}85$.

[1]) Festes Silbernitrat wird durch SbH_3 zuerst gelb, dann schwarz gefärbt, genau wie durch Arsenwasserstoff (s. S. 243).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Vorkommen. Das Zinn kommt nicht gediegen, sondern fast ausschließlich als Dioxyd (Sn_2O_4) vor, und zwar als Zinnstein (Cassiterit), tetragonal kristallisierend, isomorph dem Rutil (Ti_2O_4), dem Zirkon (SiO_2ZrO_2) und dem Polianit (Mn_2O_4).

Das Zinn ist ein silberweißes Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur duktil ist. Bei sehr niedriger Temperatur und bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt ist es dagegen so spröde, daß es pulverisiert werden kann. Will man daher pulveriges Zinn darstellen, so erhitzt man es in einer Porzellanschale bis zum Schmelzen, entfernt die Flamme und rührt rasch mit einem Pistill um. Bei ca. 200° C wird es spröde und liefert ein feines Pulver.

Das Zinn löst sich in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung zu zweiwertigem Stannochlorid, $SnCl_2$.

Auf Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure, die rasch zu schwammigem Metall reduziert wird, geht die Auflösung viel schneller vonstatten, weil sich der Wasserstoff leichter am Platin entwickelt (verminderte Überspannung).

Salpetersäure von der Dichte 1·2—1·3 führt das Zinn in weiße unlösliche Metazinnsäure $(H_2SnO_3)_n$ über.

Kalte verdünnte Salpetersäure löst das Metall langsam ohne Gasentwicklung auf, unter Bildung von Ammonium- und Stannonitrat.

Das Ammonium entsteht in der Lösung durch die Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs auf das Nitration:

$$2\,H^{\cdot} + NO_3' + 8\,H \rightarrow 3\,H_2O + NH_4^{\cdot}$$

In heißer konzentrierter Schwefelsäure geht das Zinn vierwertig in Lösung, wobei die Schwefelsäure von dem freiwerdenden Wasserstoff zu Schwefeldioxyd reduziert wird:

$$Sn + 4\,H^{\cdot} + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 4\,H_2O + 2\,SO_2 + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

Das Zinn bildet zwei Oxyde:

Zinn(2)oxyd	und	Zinn(4)oxyd
(Stannooxyd)		(Stannioxyd)
SnO		SnO_2

Beide lösen sich sowohl in Säuren, wie in Laugen, sie zeigen also amphoteren Charakter. Beim Lösen in Säuren bilden sich aus dem Zinn(2)oxyd die Stannoionen $Sn^{\cdot\cdot}$. Vom Zinn(4)oxyd, das selbst in Säuren unlöslich ist [löslich ist das Hydrat $Sn(OH)_4$] leiten sich die Stanniionen $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ab.

In verdünnten Laugen lösen sich Stannosalze unter Bildung von einwertigen Stanniten, die ein dem Zinkat analoges Anion geben: $Sn{<}^{OH}_{O'}$. Die Stannisalze lösen sich in Laugen zu den zweiwertigen Stannaten, die ein den Platinaten analoges Anion bilden: $Sn(OH_6)''$.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

A. Stannosalze.

Das Zinn(2)oxyd ist, je nach der Darstellung, ein olivengrünes bis schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft rasch in weißes Zinn(4)oxyd übergeht.

Das Dihydrat des Zinn(2)chlorids: $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$, das sogenannte Zinnsalz, ist das wichtigste Stannosalz des Handels. Die wässerige Lösung wird einerseits leicht hydrolysiert unter Abscheidung von basischem Salz nach:

$$Sn'' + HOH + Cl' \rightleftarrows Sn\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + H'$$

Andererseits wird sie leicht durch den Luftsauerstoff zu Stannisalz oxydiert:

$$Sn'' + 2\,H' + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow Sn'''' + H_2O$$

Um daher eine Stannochloridlösung (Zinnchlorürlösung) wirksam zu erhalten, versetzt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, um die Bildung des basischen Salzes zu verhüten, und mit metallischem Zinn, um das stets sich bildende Stannichlorid in Stannochlorid zu verwandeln.

Eine solche Lösung nimmt beständig an Stärke zu, da das metallische Zinn von derselben aufgenommen wird.

Will man ihre Konzentration unverändert erhalten, was nur für quantitative Zwecke nötig ist, so muß die salzsaure Lösung unter Luftabschluß aufbewahrt werden.

Zu einem sehr starken Reduktionsmittel werden Zinn(2)salze in alkalischer Lösung, worin das zweiwertige Zinn als Stannition $Sn\begin{matrix}OH\\-O'\end{matrix}$ und das vierwertige Zinn als Stannation $Sn(OH)_6''$ vorhanden sind. Siehe die Normalpotentiale.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Stannochlorid.

1. Alkalihydroxyde erzeugen eine weiße, gallertartige Fällung von Stannohydroxyd:

$$Sn'' + 2\,OH' \rightarrow Sn(OH)_2$$

die leicht im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist, unter Bildung des Stannitions:

$$Sn(OH)_2 + OH' \rightarrow H_2O + Sn\begin{matrix}OH\\-O'\end{matrix}$$

Das Hydroxyd löst sich aber auch, infolge seines amphoteren Charakters, leicht in Chlorwasserstoffsäure.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Aus verdünntem Kalihydroxyd scheidet sich nach längerem Stehen, rascher beim Erhitzen, braunschwarzes bis schwarzes Stannooxyd ab:

$$\mathrm{Sn}\begin{matrix}-\mathrm{OH}\\-\mathrm{O'}\end{matrix} \rightarrow \mathrm{OH'} + \mathrm{SnO}$$

Aus ganz konzentrierten Laugen scheidet fast nur schwarzes metallisches Zinn aus:

$$2\,\mathrm{Sn}\begin{matrix}-\mathrm{O'}\\-\mathrm{OH}\end{matrix} + 2\,\mathrm{H_2O} \rightarrow [\mathrm{Sn(OH)_6}]'' + \mathrm{Sn}$$

2. Ammoniak und Alkalikarbonate fällen weißes Hydroxyd, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels.

3. Schwefelwasserstoff erzeugt in nicht zu saurer Lösung eine braune Fällung von Stannosulfid:

$$\mathrm{Sn^{\cdot\cdot}} + \mathrm{H_2S} \rightleftarrows \mathrm{SnS} + 2\,\mathrm{H^{\cdot}}$$

leicht löslich in starker Salzsäure; daher fällt bei Anwesenheit von viel Salzsäure kein Stannosulfid. Verdünnt man aber die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung stark mit Wasser, so fällt es vollständig aus.

In Ammoniak und Ammonkarbonat ist das Stannosulfid unlöslich (Unterschied von Arsen), ebenso in farblosem Schwefelammonium (Unterschied von Arsen und Antimon), dagegen leicht löslich in gelbem Schwefelammonium[1]), unter Bildung von Ammoniumsulfostannat.

$$\mathrm{SnS} + \mathrm{HS_2'} + \mathrm{NH_3} \rightarrow \mathrm{Sn^{IV}S_3''} + \mathrm{NH_4^{\cdot}}$$

Säuert man diese Lösung mit irgend einer Säure an, so fällt gelbes Stannisulfid aus:

$$\mathrm{SnS_3''} + 2\,\mathrm{H^{\cdot}} \rightarrow \mathrm{H_2S} + \mathrm{SnS_2}$$

4. Mercurichlorid erzeugt in Stannosalzlösungen eine weiße Fällung von Mercurochlorid:

$$2\,\mathrm{HgCl_2} + \mathrm{Sn^{\cdot\cdot}} \rightarrow \mathrm{Hg_2Cl_2} + \mathrm{Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} + 2\,\mathrm{Cl'}$$

Ist aber das Zinnchlorür im Überschuß vorhanden, so wird das Mercurochlorid zu grauem Metall reduziert:

$$\mathrm{Hg_2Cl_2} + \mathrm{Sn^{\cdot\cdot}} \rightarrow 2\,\mathrm{Hg} + \mathrm{Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} + 2\,\mathrm{Cl'}$$

---

[1]) Als charakteristisches Ion für:
$(NH_4)_2S$ schreiben wir HS' wegen der vollständigen Hydrolyse der ersten Stufe;
Na_2S „ „ $HS' + OH'$ in schwach alkalischer Lösung;
Na_2S „ „ S'' in stark alkalischer Lösung.

Analog für die Alkalidisulfide:

$(NH_4)_2S_2$ schreiben wir HS_2';
Na_2S_2 „ „ $HS_2' + OH'$ in schwach alkalischer Lösung;
Na_2S_2 „ „ S_2'' in stark alkalischer Lösung.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

5. Goldchlorid. Versetzt man eine verdünnte, schwach saure Aurichloridlösung mit einer Spur von Zinnchlorür, so bildet sich fein verteiltes metallisches Gold:

$$2\ Au''' + 3\ Sn'' \rightarrow 3\ Sn'''' + 2\ Au$$

Das gebildete Zinnchlorid wird durch Hydrolyse weitgehend in kolloidale Zinnsäure übergeführt, die mit dem Gold eine purpurrote, in der Durchsicht blaugrüne kolloidale Adsorptionsverbindung bildet, Cassiusscher Goldpurpur, sehr empfindlich.

Nach mehrtägigem Stehen setzt sich der Purpur als dunkel violettrotes Pulver. Wäscht man den Niederschlag durch Dekantation mit reinem Wasser und gibt dann zu der Suspension wenig konzentrierten Ammoniak, so löst sich der Purpur wieder klar auf. Der Cassiussche Purpur ist ein Beispiel eines reversibeln Kolloids.[1])

Analoge, rotbraun gefärbte Purpure werden mit Silber- und mit Platinsalzen erhalten.[2])

6. Metallisches Zink scheidet aus Stanno- wie aus Stannisalzlösungen das Zinn als schwammiges Metall aus, das am Zink haften bleibt.

Am besten operiert man wie folgt: Man bringt einige Tropfen der zu prüfenden nicht zu sauren Lösung auf ein Stück Platinblech und taucht ein Stück blankes Zinkblech hinein, aber so, daß es die Platinunterlage berührt. Es scheidet sich so das Zinn teils am Zink[3]), teils am Platin aus, unter Bildung eines grauen Fleckes, der beim Entfernen des Zinks sofort verschwindet, vorausgesetzt, daß die Lösung noch sauer ist (Unterschied von Antimon). Läßt man das Zink so lange einwirken, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, so verschwindet selbstverständlich der graue Zinnfleck nicht. Fügt man aber einige Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu, so beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung und der Fleck verschwindet rasch.

Der Umstand, daß das Zinn nicht nur am Zink sondern auch am Platin gefällt wird, demonstriert in anschaulicher Weise, daß die Reduktion ein elektrochemischer Vorgang ist. Das Platin bildet mit dem darauf ruhenden Zink eine Elektrode, die überall an ihrer Oberfläche dasselbe Potential besitzt. Die Reduktion erfolgt durch Vermittelung des naszierenden Wasserstoffs am schnellsten. Da wo derselbe in größter Konzentration zur Verfügung steht, erscheint das metallische Zinn in größter Menge.

---

[1]) Vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie.
[2]) L. Wöhler, Koll.-Zeitschr. 7, 243 (1910).
[3]) Bei schwach saurer Lösung scheidet sich das Zinn hauptsächlich am Zink ab, bei stark saurer Lösung jedoch, wie sie bei der Analyse meist vorliegt, am Platin.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

B. Stannisalze.

Die Stannisalze (Zinn[4]salze) werden leicht durch Oxydation der entsprechenden Stannosalze erhalten. Als Salze eines vierwertigen Kations sind sie nur in saurer Lösung beständig und werden sehr leicht hydrolytisch gespalten.

Das wasserfreie Zinn(4)chlorid entsteht bei der Einwirkung eines raschen Stromes von Chlorgas auf metallisches Zinn. Es stellt eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, dar, die bei 120° siedet und den Strom nicht leitet. Es fehlt somit dem $SnCl_4$ der Salzcharakter, es verhält sich vielmehr wie ein Säurechlorid.

Bei Zugabe von wenig Wasser erstarrt das $SnCl_4$ unter Bildung von kristallinischen Hydraten, deren Lösung nun den Strom leitet. Der Bildung des Elektrolyten geht hier sehr deutlich die Bildung von Salzhydraten voraus. Das mit 5 H_2O kristallisierende Salz ist ein wichtiges Handelssalz. Es wird in der Färberei als Beize verwendet.

Nicht nur dem Hydroxylion gegenüber betätigt das Zinn(4)ion zwei Nebenvalenzen, sondern auch gegenüber den Halogenionen. Während mit den Hydroxylionen in starken Laugen Stannationen $Sn(OH)_6''$ gebildet werden, so entstehen mit Fluorion die analogen Fluorstannate mit dem Anion SnF_6'' und in konzentrierter Chloridlösung die Chlorostannate mit dem Anion $SnCl_6''$,[1]) das dem Platination $PtCl_6''$ entspricht. Während das Chloroplatination aber sehr beständig ist, wird das Chlorostanntion leicht durch Hydrolyse zu Clorion und Zinn(4)ion abgebaut.

In der Analyse wird oft von der Bildung dieser Komplexe Gebrauch gemacht, um das Antimon neben Zinn mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Das schön kristallisierende Ammoniumsalz $(NH_4)_2SnCl_6$ wird in der Färberei unter dem Namen Pinksalz als Beize verwendet.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Alkalihydroxyd** fällt aus Stannisalzlösungen gallertiges Hydroxyd:

$$Sn^{\cdots\cdot} + 4\ OH' \rightarrow Sn(OH)_4$$

leicht löslich in Salzsäure. Der lufttrockene Niederschlag von der Zusammensetzung $Sn(OH)_4$ verliert über Schwefelsäure 1 Mol Wasser. Das resultierende $SnO(OH)_2$[2]) ist in Salzsäure viel schwerer löslich als das ursprüngliche $Sn(OH)_4$.

Das primär gebildete Zinn(4)hydrat, welches durch seine leichte

[1]) Seubert, B. B. 20 (1887), S. 703. Ferner: Bellucci und Parravano, Z. f. anorg. Ch. 45 (1905), S. 156.

[2]) Bellucci u. Parravano, Z. f. anorg. Ch. 45 (1905), S. 156.

Löslichkeit in Säuren und Basen charakterisiert ist, wird auch a-Zinnsäure genannt, zur Unterscheidung von wasserärmeren schwerlöslichen Modifikationen des primären Hydrats, die man unter dem Namen b-Zinnsäure zusammenfaßt.

Bildung und Verhalten der b-Zinnsäure (Metazinnsäure).

Das primäre Zinn(4)hydrat verliert nicht nur beim Trocknen, sondern auch schon beim Verweilen in der Lösung, rascher beim Kochen einen Teil seines Hydratwassers, und zwar derart, daß eine Polymerisation der primären Hydratmoleküle erfolgt:

$$n\,Sn(OH)_4 \rightarrow (H_2SnO_3)n + n\,H_2O$$

Als Bindeglied zwischen den einzelnen Primärteilchen wird man sich Sauerstoffbrücken vorzustellen haben.

Dieser Vorgang der Wasserabgabe eines Oxydhydrates, wobei schwerer lösliche, polymere Hydrate gebildet werden, ist bei den höherwertigen Kationen, zumal wenn sie amphoteren Charakter besitzen, ganz allgemein, so z. B. bei den Hydroxyden von Aluminium, Platin und Silicium.

Die unlösliche b-Zinnsäure stellt ein Hydrogel dar. Durch Adsorption von Ionen können die großen und daher schwer löslichen Teilchen der m-Zinnsäure so weit positiv oder negativ elektrisch aufgeladen werden, daß sie sich unter dem Einfluß der abstoßenden elektrischen Kräfte, die von den adsorbierten Ionen ausgehen, in kleine Primärteilchen zerrissen werden, die nun in der Lösung lebhafte Brownsche Bewegung annehmen, m. a. W. als Hydrosol kolloidal gelöst erscheinen. Diese Art der Auflösung eines Hydrogels durch Ionenadsorption bezeichnet man als Peptisation. Die Menge der Ionen, die für die Peptisation eines Hydrogels erforderlich ist, bleibt jeweils weit unter derjenigen Menge, die nötig wäre, um mit den Kationen des Hydroxyds in stöchiomertischen Verhältnissen zu reagieren.

Für die kolloid gelösten Teilchen charakteristisch ist der Grad ihrer elektrischen Aufladung. Wird diese durch Verminderung der adsorbierten Ionenschicht verkleinert, so verliert dadurch das Hydrosol seine Beständigkeit und neigt zur Koagulation.

Die Oxydhydrate amphoterer Kationen lassen sich sowohl positiv als negativ aufladen, je nachdem man sie z. B. mit Säuren oder Laugen behandelt.

Bildung von Metazinnsäure aus Zinn und Salpetersäure

Durch Oxydation von metallischem Zinn mit reiner Salpetersäure von der Dichte 1·3 bildet sich zunächst Stanninitrat, das beim Kochen mit Wasser vollständig hydrolysiert in Salpetersäure und unlösliche weiße Metazinnsäure.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

1. **Peptisation mit Salzsäure.** Behandelt man feuchte oder lufttrockene Zinnsäure mit wenig konz. Salzsäure, so werden Chlorionen von dem Niederschlag adsorbiert in wechselndem Betrag, ohne daß dadurch der Niederschlag in der Salzsäure löslich wird. Übergießt man aber nun den Niederschlag mit reinem Wasser, so erhält man meistens eine fast klare kolloidale Auflösung der Zinnsäure, die sich oft mehrere Monate haltbar erweist. Wenn ein Gel durch Behandlung mit irgend einem Reagens so beeinflußt wird, daß es in einem indifferenten Suspensionsmittel (im obigen Fall Wasser) kolloidal löslich wird, so bezeichnet man diese Art der Auflösung nach Graham als Peptisation.

Bemerkung: Wenn im Gange der Analyse die Metazinnsäure mit salzsäurehaltiger Salpetersäure gefällt wird, so daß ein chlorhaltiger Niederschlag entsteht, so wird derselbe nachher beim Waschen mit Wasser zum Teil kolloidal gelöst und geht durchs Filter.

Die Peptisation der Metazinnsäure gelingt auch mit verdünnter Salzsäure und noch verschiedenen anderen Säuren mehr oder weniger weitgehend. Dies hängt von der Bildungsgeschichte der Zinnsäure, aber auch von der Peptisationsdauer ab.

2. **Peptisation mit Kalilauge.** Behandeln mit wenig starker Kalilauge und nachheriges Auffüllen mit reinem Wasser bewirkt ebenfalls Peptisation der Zinnsäure.

3. **Fällung der kolloidalen Zinnsäure.** Fügt man zu dem nach 2. erzeugten Zinnsäuresol von neuem Lauge hinzu, so tritt, sicher nach einigem Warten, wieder Trübung ein. Ebenso wird die Zinnsäure aus der saueren, nach 1. erzeugten Lösung durch Lauge und Ammoniak gefällt. Weinsäure verhindert diese Fällung nicht, wie das der Fall wäre, wenn es sich um die chemische Bildung eines Hydroxyds handeln würde.

Aus der saueren, nach 1. erzeugten Lösung wird die Zinnsäure aber auch durch überschüssige Säure ausgeflockt. Sehr wirksam ist die Fällung auch durch Kalium- und Natriumsulfat. Nach W. Mecklenburg[1]) vermag anwesendes $Sn(OH)_4$ die Fällung merklich zu hemmen, indem die a-Zinnsäure als Schutzkolloid wirkt.

4. **Adsorption von Phosphorsäure.** Frischgefällte Zinnsäure adsorbiert die Phosphorsäure aus einer salpetersauren Lösung mit großer Begierde. Davon kann man im Gang der Analyse Gebrauch machen, um die Phosphorsäure zu entfernen. Die Menge adsorbierter Phosphorsäure ist nicht durch die absolute Menge des Zinnsäuregels bestimmt, sondern durch dessen adsorbierende Oberfläche bestimmt. Diese wächst mit dem Dispersitätsgrad des Gels. Je nach Umständen benötigt ein Molekül Phosphorsäure 7—13 Atome Zinn zur quantitativen Adsorption.

[1]) Z. anorg. Ch. **74**, 207 (1912).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

5. Umwandlung in a-Zinnsäure. Durch längeres Kochen von b-Zinnsäure mit konzentrierter Säure oder Kalilauge geht diese allmählich in a-Zinnsäure über.

6. Stannochlorid erzeugt in kolloidaler Zinnsäure eine Gelbfärbung.

7. Schwefelwasserstoff fällt aus nicht zu sauren Lösungen, von Stannichlorid, wie auch von b-Zinnsäure gelbes Disulfid SnS_2.[1])

Das Zinndisulfid ist in Salzsäure löslich, daher erzeugt Schwefelwasserstoff in stark chlorwasserstoffhaltigen Lösungen keine Fällung. Verdünnt man aber die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung stark mit Wasser, so scheidet sich das Sulfid aus.

Das gelbe Zinnsulfid ist ein Sulfosäureanhydrid und liefert daher mit Schwefelalkalien Sulfosalze, die in Wasser löslich sind:

$$SnS_2 + HS' + OH' \rightleftarrows SnS_3'' + H_2O$$

Für die Bildung des Sulfostannats ist ein p_h von 10—11 erforderlich. Das Zinnsulfid kann daher aus dem Sulfosalz schon durch Kohlensäure wieder gefällt werden.

In Ammoniak und Ammonkarbonat ist das Sulfid unlöslich (Unterschied von Arsen). Durch konzentrierte Salpetersäure wird es leicht zu b-Zinnsäure oxydiert; durch Rösten an der Luft kann es ohne Verlust an Zinn in Zinndioxyd verwandelt werden.

Das auf trockenem Wege gewonnene Disulfid, das Musivgold, wird durch kochende Salpetersäure nicht angegriffen und löst sich auch nicht in Schwefelalkalien. Durch Königswasser wird es unter Abscheidung von Schwefel in Stannichlorid verwandelt. Am besten aber bringt man es durch Aufschließen mit Soda und Schwefel in Lösung.

8. Mercurichlorid erzeugt in Stannisalzlösungen keine Fällung.

Das in der Natur vorkommende Dioxyd und das stark geglühte Oxyd sind in keiner Säure löslich. Zur Lösung verwendet man folgende Methoden:

a) Aufschließen mit Soda und Schwefel,
b) „ „ Ätzkali oder Ätznatron,
c) „ „ Cyankalium,
d) Reduktion mit Wasserstoff bei Glühhitze.

---

[1]) Aus b-Stanniverbindungen fällt Schwefelwasserstoff nur sehr langsam das SnS_2 aus und dann größtenteils in der hydrosolen Form; durch Zusatz von Salzen wird es koaguliert und scheidet sich dann flockig aus, stets mit b-Zinnsäure vermischt. Vgl. Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. XXVIII, S. 140 (1901). Behandelt man eine Stannylchloridlösung mit H_2S und erhitzt in einer Druckflasche im Wasserbade, so scheidet sich das Zinn sehr rasch als grüngelb gefärbtes Sulfid ab.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

a) Das Aufschließen mit Soda und Schwefel. Man bringt die trockene Substanz in einen kleinen Porzellantiegel, mengt mit der sechsfachen Menge eines Gemisches von gleichen Teilen kalzinierter Soda und Schwefel, bedeckt und erhitzt über kleiner Flamme, bis der überschüssige Schwefel abdestilliert und verbrannt ist. (Die Operation dauert etwa 20 Minuten.) Nach dem Erhitzen läßt man erkalten, behandelt die Schmelze mit warmem Wasser und filtriert wenn nötig:

$$2\,SnO_2 + 2\,Na_2CO_3 + 9\,S \rightarrow 3\,SO_2 + 2\,(SnS_3)Na_2 + 2\,CO_2$$

Waren Eisen, Blei, Kupfer oder überhaupt Metalle, deren Sulfide Sulfobasen sind, zugegen, so bleiben diese beim Behandeln mit Wasser ungelöst und werden durch Filtration vom Zinn getrennt.

b) Das Aufschließen mit Natriumhydroxyd. Man schmilzt in einem Silbertiegel, den man in einen Porzellantiegel stellt, um ihn vor der schädlichen Wirkung der Flammengase zu schützen, etwas Ätznatron, bis das Wasser vertrieben ist (die Masse ruhig schmilzt), läßt etwas erkalten, fügt die feingepulverte Substanz hinzu und erhitzt von neuem bis zur klaren Auflösung. Nach dem Erkalten löst man in Wasser.

$$SnO_2 + 2\,NaOH \rightarrow (SnO_3)Na_2 + H_2O$$

Durch Natriumkarbonat oder Kaliumkarbonat wird das SnO_2 nicht vollständig aufgeschlossen.

c) Das Aufschließen mit Cyankalium. Man schmilzt etwas Cyankalium in einem Porzellantiegel, fügt das Pulver hinzu und schmilzt, bis das ausgeschiedene Zinn zu einem Regulus zusammenfließt.

$$SnO_2 + 2\,KCN \rightarrow 2\,KCNO + Sn$$

Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser, filtriert das Zinn ab, walzt es zu dünnem Blech aus und löst dann in konzentrierter Salzsäure.

d) Reduktion im Wasserstoffstrom. Man bringt die Substanz in ein Porzellanschiffchen, führt dieses in eine beiderseits offene Röhre von schwer schmelzbarem Glase, leitet in der Kälte bis zur völligen Entfernung der Luft einen trockenen Wasserstoffstrom durch und erhitzt auf helle Rotglut, bis kein Wasser mehr abgegeben wird.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda, besser mit Cyankalium, auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, erhält man meist nur kleine, weiße, duktile Körner, die sich beim Entfernen der Flamme sofort mit einer weißen Oxydschicht bedecken. Man beobachtet sie, während die Flamme auf die Schmelze spielt. Bringt man die Schmelze in einen Achat-

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Tabelle VI.

Trennung der Sulfosäuren von den Sulfobasen und voneinander.

Es seien sämtliche Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe als frisch gefällte Sulfide vorhanden. Man bringt den gewaschenen Niederschlag in eine Porzellanschale, übergießt mit gelbem[1]) Schwefelammonium, erwärmt gelinde während kurzer Zeit unter beständigem Umrühren und filtriert:

Rückstand kann enthalten:
$HgS—PbS—Bi_2S_3—CuS—CdS$

Die Verarbeitung dieses Rückstandes geschieht nach Tabelle V, S. 224.

Lösung AsS_4''', SbS_4''', SnS_3''

Man verdünnt die Lösung stark mit Wasser und fügt Salzsäure bis zur **sauren** Reaktion hinzu (Prüfen mit Lackmuspapier), kocht, läßt die ausgefällten Sulfide sich absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, filtriert und wäscht den Rückstand.

Zur Trennung von Arsen-, Antimon- und Zinnsulfid wendet man eine der nachstehenden Methoden an.

1. Man kocht den Rückstand, bestehend aus den drei Sulfiden, welche immer stark mit Schwefel verunreinigt sind, mit starker Salzsäure (1:1) bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung (Prüfen mit Bleipapier) und filtriert.

Rückstand

bestehend aus $As_2S_5 + S$, behandelt man mit rauch. Salpetersäure in einem bedeckten Becherglas, kocht bis alles gelöst ist und keine braunen Dämpfe mehr entweichen, verdampft dann auf ein kleines Volumen, fügt Ammoniak im Überschuß hinzu, versetzt mit Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat und rührt kräftig um. Bei Anwesenheit von viel Arsen wird sofort eine weiße, kristallinische Fällung von $MgNH_4AsO_4 + 6\,aq$ entstehen. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Arsen bildet sich der Niederschlag erst nach längerem Stehen. Wenn nach 12stündigem Stehen keine Fällung entsteht, so ist kein Arsen zugegen.

* Lösung
enthaltend $SbCl_3 + SnCl_4$

Man dampft die Lösung auf ein kleines Volum ein, bringt einige Tropfen derselben auf ein Platinblech und legt ein Stück blankes Zinkblech in die Flüssigkeit, so aber, daß es das Platin berührt. Nach einigen Sekunden entfernt man das Zink und beobachtet, ob ein in Salzsäure unlöslicher schwarzer Fleck entstanden ist. Ein solcher zeigt Antimon an. Nun läßt man das Zink wiederum einwirken, bis die Wasserstoffentwicklung fast ganz aufhört, spült sorgfältig, ohne den Kontakt des Platins mit dem Zink zu lösen, mit destill. Wasser ab, entfernt das Zink, indem man etwa anhaftendes Zinn an das Platinblech abstreift, löst in einem Tropfen konz. Salzsäure, bringt die Salzsäurelösung in ein sehr kleines Reagenzglas (Glührohr) und fügt einen Tropfen Merkurichloridlösung hinzu. Eine weiße eventuell graue Fällung zeigt Zinn an.

2. Man erwärmt das Gemenge der 3 Sulfide, das immer Schwefel enthält, mit einer Lösung von Ammonkarbonat und filtriert:

Rückstand	Lösung
Sb_2S_5 — SnS_2 — Schwefel. Man löst in konz. Salzsäure und verfährt wie sub 1 bei *	enthaltend $AsS_4(NH_4)_3 + AsSO_3(NH_4)_3$

Man säuert mit Salzsäure an, wobei gelbes Arsensulfid ausfällt, welches die Anwesenheit des Arsens anzeigt. Um Arsen noch sicherer zu konstatieren, führt man das Sulfid in Arsensäure über mittels rauchender Salpetersäure, wie sub 1 angegeben und erzeugt den Magnesiumammoniumarseniat-Niederschlag.

Die Überführung des Arsensulfids in Arsensäure läßt sich, statt mit rauch. HNO_3, noch besser durch Lösen desselben in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd bewerkstelligen.

Aus dieser Lösung fällt Magnesiumchlorid oder auch Magnesiumsulfat $MgNH_4AsO_4 + 6$ aq.

Zur Sicherheit prüft man noch den Magnesiumniederschlag auf trockenem Wege, durch Erzeugen des Oxydbeschlages auf der Porzellanschale (siehe Seite 246) und durch Prüfen desselben mit Silbernitrat und Ammoniak.

Ein gelber Anflug zeigt Arsen an.

[1]) Man wendet gelbes Ammonsulfid an, weil das eventuell vorhandene SnS in farblosem Ammonsulfid nicht löslich ist. Es löst sich nur in gelbem Ammonsulfid (siehe Zinn, S. 257).

mörser, fügt Wasser hinzu und zerdrückt mit dem Pistill, so erhält man leicht kleine Blättchen von Zinn, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Salpetersäure von Silber und Blei, und durch ihre Löslichkeit in konzentrierter HCl von Silber unterscheiden.

Diese Reaktion läßt sich weit eleganter und sicherer am Kohlensodastäbchen ausführen. Spuren von Zinn färben die durch Kupfer schwach blaugefärbte Boraxperle in der Reduktionsflamme rubinrot (durchsichtig). Sehr empfindliche Reaktion.

Die Trennung der Sulfosäuren von den Sulfobasen und voneinander siehe Tabelle VI, Seite 264.

Gold Au. At.-Gew. = 197·2.

Ordnungszahl 49; Dichte 19·22; Atomvolumen 10·24; Schmelzpunkt 1063°; Siedepunkt 2610°; Wertigkeit 1 und 3; Normalpotential $Au/Au^{\cdot} = 1{\cdot}5$; $Au/Au^{\cdot\cdot\cdot} = 1{\cdot}3$.

Vorkommen: Das Gold findet sich gediegen in feiner Verteilung auf Quarzgängen, manchmal deutlich regulär kristallisiert, gewöhnlich in Mengen von wenigen Grammen pro Tonne Gestein; dann auch im Sand von Flüssen als Seifen- oder Waschgold. Auch im Fluß- und Meerwasser sind Spuren von Gold vorhanden, die jedoch in älteren Angaben wohl meist zu hoch angegeben sind. Im Rheinwasser sind kürzlich von Haber und Jaenicke $3{\cdot}10^{-3}$ *mg* Gold im Kubikmeter festgestellt worden.[1])

Häufig enthalten Pyrite und andere Metallsulfide kleine Mengen von Gold. Als Tellurid kommt das Gold vor im Schrifterz $(Au,Ag)_2Te$ und im Blättererz $(Pb,Au)_2(TeSSb)_3$.

Das kompakte, metallische Gold ist gelb und schmilzt als typisches Edelmetall beim Erhitzen ohne jede Oxydation. Es sind daher etwa in einer Salzschmelze selbst die kleinsten Goldtröpfchen schon in der Glühhitze an ihrem Glanz erkennbar. Gold ist eines der duktilsten Metalle und läßt sich zu Blättchen von 10^{-4} *mm* ausschlagen, die das Licht mit blaugrüner Farbe durchschimmern lassen, im auffallenden Licht aber noch die unveränderte Farbe des Goldes zeigen.

Für die technische Verwendung wird das Gold durch Legierung mit Silber oder Kupfer oder beiden gehärtet, wobei die Zuschläge so bemessen werden, daß die Legierung im Gebrauch noch keine dunklen Anlauffarben bekommt. Bei den technischen Au-Ag-Cu-Legierungen zeigt sich eine ziemlich deutliche Resistenzgrenze bei ca. 10 Karat[2]), oberhalb welcher die Legierungen im Gebrauch blank bleiben. Um indessen der Legierung alles unedle Metall mit kochender

[1]) Z. anorg. Ch. **147**, 156 (1925).
[2]) 10 Karat = 10.100/24 = 41·7%.

Salpetersäure rasch entziehen zu können, muß der Goldgehalt unter 25% bleiben. Durch Legierung des Goldes mit Silber ändert sich die Farbe von gelb über grüngelb nach weiß, durch die Legierung mit Kupfer über rötlichgelb nach rot. Durch Legierung mit Nickel wird die Farbe schon bei Zugabe von 10% platinfarbig. Diese Legierung wird selbst von Königswasser nur langsam gelöst, läuft auch an der Luft nicht an und wird daher in der Bijouterie als Platinersatz verwendet.

Sehr leicht legiert sich das Gold mit Quecksilber. Beim sorgfältigen Erhitzen des gebildeten Amalgams verdampft das Quecksilber und hinterläßt das Gold in schwammiger Form.

Lösungsmittel für das Gold ist das Königswasser, welches auch das kompakte Metall langsam löst unter Bildung von Gold(3)chlorwasserstoffsäure $HAuCl_4$, die beim Eindampfen in roten Kristallen erhalten wird. Sowohl das $AuCl_3$ wie auch die $HAuCl_4$ lösen sich in Äther[1]).

Auch in Brom- und Chlorwasser löst sich das Gold leicht unter Bildung der entsprechenden Gold(3)halogenwasserstoffsäuren $HAuX_4$. Der Angriff erfolgt besonders lebhaft, wenn die Halogene am Gold anodisch entwickelt werden.[2])

Sehr leicht löst sich das Gold in einem Gemisch von Kaliumcyanid und Wasserstoffperoxyd:

$$2\,Au + 4\,CN' + H_2O_2 \rightarrow 2\,Au(CN)_2' + 2\,OH'$$

Auf diese Weise kann ein Goldniederschlag sehr bequem von einer Platinelektrode quantitativ heruntergelöst werden.

Das Gold löst sich auch schon in Cyankalium bei Zutritt von Luftsauerstoff (Prozeß der technischen Cyanlaugerei zur Goldgewinnung).

Das Gold bildet zwei Oxyde[3]):

Aurooxyd	Aurioxyd
Au_2O	Au_2O_3

Beide Oxyde sind sehr zersetzlich und dissoziieren schon bei schwachem Erhitzen vollständig in Metall und Sauerstoff. Andererseits kann ein blanker Golddraht in einem Strom von Ozon zu einer Sauerstoffelektrode formiert werden.

---

[1]) Vgl. F. Mylius, Z. anorg. Ch. 70, 211 (1911). Siehe daselbst auch die Löslichkeit anderer Metallchloride in Äther.

[2]) Auch in starker Salzsäure löst sich das Gold besonders in der Hitze, wenn reduzierbare Salze wie $FeCl_3$ und $CuSO_4$ zugegen sind. Vgl. McCanghey, Am Soc. 31, 1261 (1909). Auch beim Kochen in konzentrierter Salpetersäure löst sich das Gold beträchtlich. Vgl. F. D. Dewy, Am. Soc. 32. 318 (1910).

[3]) Das unbeständige AuO, dessen Ionen $Au^{\cdot\cdot}$ sich sehr rasch umsetzen nach $2\,Au^{\cdot\cdot} \rightarrow Au^{\cdot\cdot\cdot} + Au^{\cdot}$, spielt für den Analytiker keine Rolle und ist daher hier nicht weiter berücksichtigt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Nicht viel beständiger als die Oxyde des Goldes sind die Chloride und Bromide.

Das gelbe Trichlorid geht schon beim gelinden Erhitzen (auf 185°) in das gelblichweiße Aurochlorid über

$$AuCl_3 \rightleftarrows AuCl + Cl_2$$

das bei weiterem Erhitzen sehr bald in Chlor und freies Metall dissociiert. In Wasser ist das Aurochlorid, dem Silberchlorid entsprechend, unlöslich. Beim Kochen (allmählich auch in der Kälte) zerfällt Auroion in Auriion und Metall, ein Vorgang, der in salzsaurer Lösung durch die Bildung der Aurichlorwasserstoffsäure sehr begünstigt wird:

$$3\ Au^{\cdot} + 4\ Cl' \rightarrow AuCl_4' + 2\ Au$$

Da beim Auflösen des Goldes in oxydierenden Lösungsmitteln stets Gold(3)salze erhalten werden, haben nur diese analytische Bedeutung.

Reaktionen der Gold(3)verbindungen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Gold(3)chlorwasserstoffsäure $H[AuCl_4]$[1]).

1. Alkalihydroxyd. Setzt man zu einer konzentrierten Goldchloridlösung tropfenweise Kaliumhydroxyd hinzu, so entsteht ein voluminöser rotbrauner Niederschlag von Aurihydroxyd $Au(OH)_3$, der genau aussieht wie Eisenhydroxyd. In einem Überschuß der Lauge löst sich das Goldhydroxyd unter Bildung von Kaliumaurat.

$$Au''' + 3\ OH' \rightarrow Au(OH)_3$$
$$Au(OH)_3 + OH' \rightarrow AuO_2' + 2\ H_2O$$

Säuert man die hellgelbe Lösung des Aurats mit Salpetersäure sorgfältig an, so fällt rotbraune Goldsäure AuO_2H, die in der überschüssigen Salpetersäure löslich ist, beim Verdünnen der Lösung und Kochen aber wieder teilweise ausfällt.

2. Ammoniumhydroxyd fällt aus Goldchloridlösungen je nach den Fällungsbedingungen, Gemische von gelb bis braunen Goldamid- und -imid-Chloriden aus. Mit einem Überschuß von Ammoniak erhält man das sog. Knallgold, das ein Gemisch aus folgenden beiden Körpern ist: Sesquiamminaurioxyd $= Au_2O_3 \cdot 3\ NH_3$ und Diamido-imidodiaurichlorid $= Cl(NH_2)Au \cdot NH \cdot Au(NH_2)Cl$, welches nach dem Trocknen

[1]) Die folgenden Reaktionen sind der Einfachheit halber mit dem Auriion formuliert, obwohl das Ion in wässeriger Chloridlösung nur in sehr kleiner Menge vorhanden sein kann. Mit den überschüssigen Chloridionen in der Lösung bildet es fast vollständig den Chloridkomplex $AuCl_4'$. Dies erklärt auch die auffallende Tatsache, daß viele Fällungen, die mit dreiwertigen Schwermetallionen auftreten, mit Aurichlorid ausbleiben. Vgl. das analoge Verhalten des Chloroplatinats; vgl. S. 275.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

durch Schlag oder leichtes Erwärmen explodiert. Aus stark ammonchloridhaltigen Lösungen fällt das einheitliche, nicht explosive Diamidogoldchlorid $(NH_2)_2AuCl$ aus[1]). Durch Behandlung der obigen Körper mit wässerigem Ammoniak entsteht unter bestimmten Bedingungen das einheitliche Sesquiamminaurihydroxyd $2\,Au(OH)_3 \cdot 3\,NH_3$, das durch Trocknen in das entsprechende Oxyd übergeht: $Au_2O_3 \cdot 3\,NH_3$. (Durch Erhitzen mit Wasser wird aus dem Sesquiamminaurihydroxyd $2\,Au(OH)_3 \cdot 3\,NH_3$ das explosivere Monoamminaurioxyd $Au_2O_3 \cdot 2\,NH_3$ gewonnen, durch trockenes Erhitzen hingegen das ebenfalls explosive Diammin-triauro-oxyd $3/2\,AuO_2 \cdot 2\,NH_3$).

Näheres über die Stickstoffverbindungen des Goldes siehe: E. Weitz, Ann. l. c.

3. Schwefelwasserstoff fällt aus salzsauern Gold(3)chloridlösungen zunächst schwarzes Aurisulfid:

$$2\,Au^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,H_2S \rightarrow 6\,H^{\cdot} + Au_2S_3$$ [2])

Allmählich zersetzt sich der Niederschlag. Es scheidet sich metallisches Gold aus, während eine entsprechende Menge Schwefelion zu Sulfation oxydiert wird.

Überschüssige Goldlösung begünstigt diese korrelative Oxydation und Reduktion. Durch Zusatz von Salzsäure wird sie gehemmt, weil dadurch das Goldpotential nach unedleren Werten verschoben wird.

Verdünntes Natriumsulfid löst das Aurisulfid, solange die Lösung eine Acidität von nicht mehr als $H^{\cdot} = 10^{-11}$ besitzt, unter Bildung einer braunen, bei starker Verdünnung farblosen Lösung nach der Gleichung:

$$Au_2S_3 + S'' \rightarrow 2\,AuS_2'$$

4. Kaliumjodid erzeugt eine graugrüne Fällung, die sich im überschüssigen Kaliumjodid löst unter Jodausscheidung und Bildung von AuJ_2' und AuJ_4'.

5. Kaliumcyanid bildet das farblose Komplexion $Au(CN)_4'$. In diesem Komplex ist das Cyanion durch Halogenionen ersetzbar.

Mit Aurosalzen entsteht der entsprechende Komplex des einwertigen Goldes $Au(CN)_2'$.

6. Reduktionen. Die Salze des Goldes zeichnen sich gegenüber den Salzen der Platinmetalle durch ihre besonders leichte Reduzierbarkeit aus.

a) Ferrosalze fällen in saurer oder alkalischer Lösung alles Gold als braunes Pulver (Unterschied von Platin).

$$Au^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow 3\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Au$$

---

[1]) Vgl. E. Weitz, Ann. **410**, 117 (1915).

[2]) Vgl. A. Gutbier und E. Dürrwächter, Z. anorg. Ch. **121**, 262 (1922).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

b) Schweflige Säure reduziert saure Goldchloridlösungen zu Metall. In neutraler Lösung werden Sulfitkomplexe des einwertigen Goldes gebildet, die aber beim Ansäuern zerfallen unter Bildung von Metall und Sulfat.

c) Natriumhypophosphit fällt beim Kochen in schwach saurer Lösung metallisches Gold. Die Reaktion ist noch deutlich sichtbar in einer n/5000 Goldlösung.

d) Titanochlorid fällt in sauren Lösungen beim Kochen grauschwarzes Metall.

e) Zinnchlorür reduziert Goldlösungen leicht zu Metall.

$$2\,Au^{\cdots} + 3\,Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow 2\,Au + 3\,Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

Der hiebei entstehende Niederschlag hat, je nach den Versuchsbedingungen, ein ganz verschiedenes Aussehen. Spielt sich die Reaktion in konzentrierter, stark salzsaurer Lösung ab, so besteht der Niederschlag aus reinem Gold und besitzt die charakteristische braune bis schwarzbraune Farbe des feinzerteilten Goldes. Verläuft dagegen die Reaktion in stark verdünnter, schwach saurer Lösung, so erhält man rosa- bis purpurfarbene Niederschläge (Cassiusscher Goldpurpur), die eine Adsorptionsverbindung von kolloidalem Gold und Zinnhydrat darstellen.[1]) In der stark verdünnten Lösung wird das nach obiger Gleichung gebildete Stannichlorid hydrolytisch in Chlorwasserstoff und kolloidales Zinnhydrat gespalten, welch letzteres mit kolloidalem Gold in Form einer Adsorptionsverbindung ausfällt.

Der ausgeflockte Goldpurpur ist in Ammoniak und ganz verdünnter Kalilauge mit roter Farbe löslich. In der Kälte sind diese Lösungen lange vollkommen klar haltbar und können sogar ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden; bei weitgehender Konzentration scheidet sich ein Teil des Purpurs flockig aus, ist aber in Ammoniak wieder löslich durch Peptisation, siehe S. 260.

Die Zinnchlorürreaktion ist sehr empfindlich; sind 3 *mg* Gold in 100 *ccm* Flüssigkeit gelöst, so tritt die Braunfärbung deutlich auf; ist weniger Gold vorhanden, so tritt nur Gelbfärbung auf.

Noch empfindlicher sind die beiden folgenden Goldproben, nach welchen $^3/_{10}$ *mg* Gold in 100 *ccm* Flüssigkeit gelöst noch deutlich nachgewiesen werden, wenn man 10 *ccm* dieser Lösung (= $^3/_{100}$ *mg* Au) zur Reaktion verwendet.

f) Wasserstoffperoxyd[2]) in alkalischer Lösung fällt das Gold augenblicklich als feinzerteiltes Metall aus (Unterschied von Platin):

$$2\,Au^{\cdots} + 3\,H_2O_2 + 6\,OH' \rightarrow 2\,Au + 3\,O_2 + 6\,H_2O$$

[1]) Zsigmondy, Ann. d. Ch. u. Ph. **301** (1898), S. 365 und A. Huber, Phys. Zeitschr., S. 47 (1924).

[2]) Vanino und Seemann, B. B. 1899, S. 1968.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Bei auffallendem Lichte erscheint das gefällte Metall braun, bei durchgehendem Lichte aber blaugrün gefärbt.

$^3/_{100}$ *mg* Gold in 10 *ccm* Flüssigkeit geben noch eine rötliche Färbung mit bläulichem Schimmer.

Auch aus saurer Lösung fällt Wasserstoffperoxyd alles Gold quantitativ, nur dauert die Fällung sehr lange.[1])

g) Ameisensäure reduziert Goldchloridlösungen in saurer und alkalischer Lösung zu Metall.

h) Oxalsäure fällt aus Goldchloridlösungen alles Gold als braunes Pulver (Unterschied von Platin); durch ultraviolette Strahlen wird diese Reaktion beschleunigt.

$$2\,Au''' + 3\,\begin{vmatrix} COOH \\ \\ COOH \end{vmatrix} \rightarrow 6\,CO_2 + 6\,H^{\cdot} + 2\,Au$$

i) Formaldehyd reduziert das Gold auch zu Metall, das aber nicht ausfällt, sondern als Kolloid gelöst bleibt. Je nach der Teilchengröße zeigt das Kolloid in der Durchsicht verschiedene Farben. Bei zunehmender Teilchengröße findet ein stetiger Übergang der Farbe der Lösung vom Gelb der molekular dispersen Lösung über Rot nach Violett statt. Es ist eine allgemeine Erscheinung, daß die Färbung einer Kolloidlösung bei Vergrößerung der Teilchen nach der kurzwelligen Seite des Spektrums verschoben wird. (Farbe-Dispersionsregel von Wo. Ostwald.)

k) Metallisches Zink reduziert alle Goldsalze rasch zu Metall.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Goldverbindungen geben mit Soda am Kohlensodastäbchen geschmolzen ein duktiles gelbes Korn, das sich in Königswasser löst. Durch diese Reduktion zu Metall und Beobachtung des Kornes unter dem Mikroskop lassen sich die kleinsten Spuren Gold nachweisen. V. Goldschmidt[2]) hat darauf hingewiesen, daß man von kleinen Goldkügelchen die Menge mit bemerkenswerter Genauigkeit berechnen kann aus dem Durchmesser der Kügelchen, den man mit einem Okularmikrometer mißt.

Nachweis von geringen Mengen Gold in Platinlegierungen.

Man löst 0·5 *g* des fein ausgewalzten oder ausgehämmerten Metalls in Königswasser, verdampft im Wasserbade fast zur Trockene, versetzt mit wenig Wasser, filtriert wenn nötig, fügt Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu, hierauf einige Kubikzentimeter

[1]) L. Rössler, Z. f. analyt. Ch. (1910), S. 733.
[2]) Z. anal. Ch. 16, 439, 449 (1877); ibid. 17, 142 (1878).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

3%iges H_2O_2 und kocht. Da die Platinlegierungen oft kleine Mengen Kupfer enthalten, so fällt dasselbe als Hydroxyd, das beim Kochen dunkelbraun wird, neben Gold aus. In allen Fällen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht zuerst mit Wasser, hierauf mit heißer verdünnter Salzsäure, wobei das Kupferoxyd[1]) in Lösung geht, während das Gold als dunkelbraunes Pulver zurückbleibt. Nun wäscht man mit Wasser aus, trocknet, verascht das Filter in der Platinspirale und schmilzt die Asche mit Soda am Kohlensodastäbchen, wobei das Gold als gelbes duktiles Korn erhalten wird.

Handelt es sich um den Nachweis von sehr kleinen Mengen Goldes, wie sie in vielen Kupfermünzen vorkommen, so extrahiert man das Gold und Silber durch Zusammenschmelzen mit Blei und entfernt das Blei durch Oxydation.

Man verfährt wie folgt: 5—10 *g* des goldhaltigen Kupfers (unter Umständen noch mehr) werden mit ca. 120 *g* reinen Bleies auf einer flachen Schale von feuerfestem Stein (Ansiedescherben) in einer Muffel bei Luftzutritt geschmolzen. Hiebei oxydiert sich das Kupfer und ein Teil des Bleies zu Oxyd, das sich mit der Kieselsäure der Schale verbindet, unter Bildung einer leicht schmelzbaren Schlacke, welche schließlich das nicht oxydierte Blei, worin das Gold und Silber gelöst sind, bedeckt. Man nennt diese Operation das „Ansieden" der Probe. Ist dieser Punkt erreicht, so gießt man die geschmolzene Masse in die, in einem Eisenblech befindliche, halbkugelförmige Vertiefung, die man vorher mit Kreide bestrichen hat.[2]) Sobald die Masse erkaltet ist, entschlackt man den Bleiregulus durch Hämmern auf einem Amboß und wägt ihn. Nun bringt man denselben auf eine „Kupelle" (ein flaches Tiegelchen von Knochenasche) von demselben Gewichte wie der Regulus oder noch etwas schwerer und erhitzt wiederum bei Luftzutritt in der Muffel. Das Blei schmilzt, oxydiert sich, und das gebildete Bleioxyd schmilzt und sickert in die poröse Kupelle ein, während ein Korn von Silber und Gold auf der Kupelle zurückbleibt, das nach dem Aushämmern zu Blech mit Salpetersäure behandelt wird, wobei das Silber sich löst und das Gold, meistens als braunes Pulver, zurückbleibt. Man filtriert, trocknet und schmilzt, wie oben angegeben, am Kohlensodastäbchen. Enthält die durch Kupellation erhaltene Goldsilberlegierung auf einen Teil Gold drei Teile Silber, so bleibt bei der Scheidung mit Salpetersäure das

---

[1]) Außer Kupfer enthalten Platinlegierungen oft Eisen und Nickel. Die durch **NaOH** entstehenden Hydroxyde dieser Metalle werden bei der Behandlung mit HCl entfernt.

[2]) Das Bestreichen des Eisens mit Kreide verhindert, daß das ausgegossene Blei am Eisen kleben bleibt. Noch besser ist es, das Eisen mit einer äußerst dünnen Wachsschicht zu versehen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Gold als papierdünne, zusammenhängende braune Masse zurück, die nach dem Glühen hart wird und die charakteristische gelbe Farbe annimmt. War das Verhältnis des Silbers zum Gold größer als 3 : 1, so ist die Trennung mittels Salpetersäure vollständig und das Gold bleibt als Pulver zurück. War aber in der Legierung weniger als 3 Silber zu 1 Gold, so ist die Trennung mit Salpetersäure unvollkommen, das behandelte Blättchen sieht alsdann meist gelb aus und enthält noch Silber. In diesem Falle setzt man noch Silber zu und kupelliert mit 1 *g* Blei, worauf die Scheidung vollständig wird.

Um kleine Mengen Goldes in Erzen nachzuweisen, verfährt man ähnlich.

Ist man nicht im Besitze eines Muffelofens, so muß der mühsamere Nachweis auf nassem Wege gewählt werden. Um z. B. Gold in Pyriten nachzuweisen, röstet man eine größere Menge des Erzes an der Luft, bis aller Schwefel abgebrannt ist, übergießt mit Bromwasser und läßt im Dunkeln 12 Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit filtriert man die Lösung, welche nunmehr alles Gold als Auribromid enthält, kocht, um das überschüssige Brom zu verjagen, versetzt mit Eisenvitriol und etwas Schwefelsäure, kocht nochmals und filtriert durch ein kleines Filter, das nach dem Waschen und Trocknen verascht und am Kohlensodastäbchen geschmolzen wird. Nach der soeben geschilderten Methode können weniger als 0·1 *mg* Au mit Sicherheit nachgewiesen werden, bei mikroanalytischer Arbeitsweise noch weniger als 0·001 *mg* Au. Durch mikroskopische Messung der Körner lassen sich diese winzigen Goldmengen auch noch quantitativ bestimmen.[1])

Fußend auf dieser Methode, ist von F. Haber und Jaenicke[2]) eine Mikrobestimmung von Gold in Wasser beschrieben worden. Das Gold wird zunächst durch eine Bleisulfidfällung niedergerissen und so gesammelt. Hierauf wird der erhaltene Niederschlag auf einer Mikrokupelle in der Gebläseflamme kupelliert. Nach dem Rundschmelzen des erhaltenen Goldkornes in einer Boraxperle wird dasselbe unter dem Mikroskop ausgemessen. Für Einzelheiten der Arbeitsweise muß auf das Original verwiesen werden.

Über die wichtige Bestimmung von Spuren Gold in Quecksilber hat Haber[3]) eingehende Untersuchungen ausgeführt.

Platin Pt. At.-Gew. = 195·2

Ordnungszahl 78; Dichte. 21,44; Atomvolumen 9,12; Schmelzpunkt 1764°; Wertigkeit: 2, (3), 4, (6); Normalpotential $Pt/PtCl_6'' =$ ca. 0,3 Volt.

---

[1]) Vgl. V. Goldschmidt l. c.

[2]) Z. anorg. Ch. **147**, 156 (1925). Vgl. hiezu auch H. Koch, Dissert. E. T. H. Zürich (1918).

[3]) Verl. Naturwissenschaften **14**, 410 (1926).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Vorkommen. Als Metall in den Platinseifen des Urals und Columbien (Südamerika). Nach L. Duparc[1]) ist das Muttergesteins des Platins im Ural der Dunit, ein basisches Gestein der Peridotfamilie. In Transvaal kommt das Platin in Verbindung mit Noriten vor. Die größten Vorkommen von gediegenen Platinmetallen scheinen allgemein mit Vorkommen von basischen Eruptivgesteinen im Zusammenhang zu stehen. In Spuren begleiten die Platinmetalle das natürlich vorkommende Eisen.

Im gediegenen Zustand ist das Platin grauweiß und läßt sich als typisches Edelmetall in Sauerstoff zum Glühen erhitzen, ohne sich zu oxydieren. Mineralsäuren, auch wenn sie durch Sauerstoff abgebende Oxydationsmittel unterstützt werden, lösen das gediegene Metall nicht.[2]) Durch Kochen in Königswasser wird es dagegen langsam gelöst unter Bildung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Eine Legierung von Platin mit dem mehrfachen Gewicht an Silber löst sich bereits in Salpetersäure. In der entstehenden braunen Lösung ist das Platin wohl zum Teil als kolloidales Metall enthalten. Beim Erhitzen der Legierung mit starker Schwefelsäure bleibt das Platin als schwarzes, leicht filtrierbares Pulver zurück.

Feinverteiltes, frisch gefälltes Platin löst sich bereits in Chlorwasser und sogar in Salzsäure, dem man Wasserstoffsuperoxyd zusetzt.

Nach L. Wöhler[3]) existieren folgende Oxyde des Platins:

$$PtO,\ Pt_2O_3,\ PtO_2,\ PtO_3$$

PtO wird in größerer Menge beim Überleiten von Sauerstoff über Platinschwamm bei 500° C erhalten; es ist wenig beständig und neigt zum Zerfall in Pt und PtO_2. Pt_2O_3 ist nicht rein erhältlich und soll in den Eigenschaften zwischen den benachbarten Oxyden stehen. Das aus dem Hydrat durch Trocknen gewonnene PtO_2 ist nach G. Lunde[4]) amorph, bei 600° beginnt es in Sauerstoff und Metall zu verfallen. PtO_3 ist nur durch anodische Oxydation in alkalischer Lösung erhältlich.

Entschieden schärfer sind die Existenzgebiete der Halogenide des Platins gegen einander abgegrenzt. Nach L. Wöhler und S. Streicher[5]) lassen sich bei den Chloriden die folgenden Stufen deutlich feststellen:

---

[1]) Vgl. L. Duparc und M. N Tikonowitch, Le Platine et les gîtes platinifères de l'Oural et du monde. Siehe auch G. Lunde Z. anorg. Ch. 161, 1 (1927).

[2]) Nach dem Betrag des oben angeführten Normalpotentials ist dieses Verhalten überraschend und weist darauf hin, daß die Unlöslichkeit des Metalls infolge von Passivierung durch einen Sauerstoffbelag zu deuten ist.

[3]) Z. anorg. Ch. 40, 423 (1904); Ber. 42, 3964 (1909).

[4]) Z. anorg. Ch. 163, 351 (1927).

[5]) Ber. 46, 1591 (1913).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$PtCl_4 \underset{370^0\,C}{\rightleftarrows} PtCl_3 + \tfrac{1}{2}\,Cl_2 \quad \text{von 1 Atm.}$$

$$PtCl_3 \underset{435^0\,C}{\rightleftarrows} PtCl_2 + \tfrac{1}{2}\,Cl_2 \quad \text{von 1 Atm.}$$

$$PtCl_2 \underset{582^0\,C}{\rightleftarrows} Pt + Cl_2$$

Danach zeigt sich das Platin sowohl nach dem Verhalten seiner Oxyde wie auch seiner Chloride als ein edles Metall, von dessen Lösungen stark oxydierende Eigenschaften zu erwarten wären. Beim Lösen der Chloride in Salzsäure entstehen jedoch komplexe Säuren

$PtCl_4 + 2\,HCl \rightarrow H_2(PtCl_6)$ Platinichlorwasserstoffsäure
gelb orange Lösung

$PtCl_2 + 2\,HCl \rightarrow H_2(PtCl_4)$ Platinochlorwasserstoffsäure
dunkelbraune Lösung

in welchen das Chlor sehr fest (nicht ionogen) gebunden ist. Durch diese Komplexbildung wird nun der positive Charakter des Platins so weit vermindert, daß die Reduktion der Platinsalzlösungen zum Metall nur noch von stark reduzierenden Kationen oder in langsamer Reaktion von typischen organischen Reduktionsmitteln bewirkt wird. Am wichtigsten für die Analyse sind die Reaktionen der Platin(4)salze.

Reaktionen der Platin(4)salze auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Platinichlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6.

1. Ammonium- und Kaliumchlorid erzeugen gelbe, kristallinische Fällungen:

$$(PtCl_6)'' + 2\,NH_4^{\cdot} \rightarrow (NH_4)_2PtCl_6$$
$$(PtCl_6)'' + 2\,K^{\cdot} \rightarrow K_2PtCl_6$$

die in Wasser merklich löslich sind. Eine Übersicht über die Löslichkeit gibt folgende Tabelle:

	Gramm in 100 cc	Mol. Konz. der gesättigten Lösg.
K_2PtCl_6	0,852	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
$(NH_4)_2PtCl_6$	0,67	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$
Rb_2PtCl_6	0,028	$4{,}9 \cdot 10^{-4}$
Cs_2PtCl_6	0,0086	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$

Durch Alkoholzusatz werden die Niederschläge unlöslicher, so sinkt z. B. die Löslichkeit des K_2PtCl_6 in 10%igem Alkohol auf

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

die Hälfte, in 50%igem Alkohol auf ein Zwanzigstel. Durch diese Reaktion läßt sich das Platin trennen von $Au^{\cdots}$, $PdCl_4''$ und $RhCl_6'''$.

2. Kaliumbromid erzeugt in Platinchlorwasserstoffsäure zuerst den gelben Niederschlag von K_2PtCl_6. Beim Kochen mit konzentrierter Kaliumbromidlösung wird das Chlor des Anions durch Brom ersetzt. Beim Abkühlen scheidet sich K_2PtBr_6 als scharlachroter Niederschlag aus. Der Niederschlag entsteht auch, wenn man frischgefälltes Platindioxydhydrat in verdünnter Bromwasserstoffsäure löst und hierauf Kaliumbromid zusetzt.

3. Alkalijodid. Durch Jodion wird das Chlor aus dem Anion der Platinchlorwasserstoffsäure verdrängt unter Bildung von tief rotbraun gefärbtem PtJ_6''. Zur vollständigen Verdrängung des Chlorions nach:

$$(PtCl_6)'' + 6\ J' \rightarrow (PtJ_6)'' + 6\ Cl'$$

ist ein Überschuß an Jodion erforderlich Die Reaktion, welche zur Vollendung meßbare Zeit beansprucht, ist sehr empfindlich[1]). In einer molaren Konzentration von 10^{-4} tritt beim Erwärmen innerhalb weniger Minuten noch eine Gelbfärbung auf. Die Reaktion ist am empfindlichsten in schwach mineralsaurer Lösung. Schwefelwasserstoff, Sulfite und Thiosulfate verhindern als Reduktionsmittel die Reaktion, desgleichen Merkurichlorid durch Komplexbildung mit dem Jodion.

4. Alkalicyanid. Cyanion verdrängt bei längerem Kochen das Chlorion aus dem Chloroplatinat, wobei die Lösung entfärbt wird. Cyanion verhindert daher die vorerwähnten Reaktionen.

5. Alkalinitrit. Nitritrition verhält sich ähnlich wie Cyanion. Es verdrängt bei längerem Erwärmen das Chlor aus dem Chloroplatinat. Infolge dieser Veränderung des Chlorions aus dem Anion bleiben dann die vorerwähnten Platinreaktionen aus.

6. Alkalihydroxyd. Auch durch einen Überschuß von Hydroxylion läßt sich das Chlorion aus dem Chloroplatinat verdrängen:

$$(PtCl_6)'' + 6\ OH' \rightarrow 6\ Cl' + [Pt(OH)_6]''$$

Die Bildung des Oxyplatinats bedingt eine Aufhellung der Lösung bis fast zur Farblosigkeit. Bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen der Lösung tritt häufig eine gelblichweiße Trübung ein (partielle hydrolytische Spaltung des Oxyplatinats). Beim Ansäuern der Lösung, am besten mit Essigsäure, wird das Platin vollständig als weißes Tetrahydrat gefällt:

$$[Pt(OH)_6]'' + 2\ H^{\cdot} \rightarrow 2\ H_2O + [Pt(OH)_4]$$

Der Niederschlag verliert, besonders beim Erwärmen, sehr leicht einen Teil seines Hydratwassers. Dabei ändert sich die Farbe des

[1]) F. Field, Chem. News. 43, 75; Z. anal. Ch. 22, 252 (1883).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Niederschlages über gelb nach braun. Der Niederschlag zeigt typische Alterungserscheinungen: Nur die frisch gefällten, hellen Formen des Hydrats sind in verdünnter Salzsäure leicht löslich, die dunklen Formen lösen sich erst nach längerem Erhitzen in starker Salzsäure. Derartige Alterungserscheinungen sind auch typisch für die Hydrate der übrigen Ptatinmetalle.

Bemerkungen. Der Ersatz der Chlorions durch Hydroxylion geht beim Chloroplatinat weniger leicht vonstatten als bei den meisten übrigen Platinmetallchloriden.

Die Lösung von $Pt(OH)_4$ in Säuren, die keine ausgesprochenen Komplexe mit Platinion bilden (z. B. HNO_3 und $HClO_4$) sind sehr wenig beständig; sie neigen außerordentlich stark zur hydrolytischen Spaltung. Die frisch bereitete Lösung von $Pt(OH)_4$ in $HClO_4$ dürfte am ehesten geeignet sein, die Reaktionen des reinen Platin(4)ions zu geben.

7. Schwefelwasserstoff aus der mineralsauren Lösung fällt in der Kälte nur sehr langsam, rasch dagegen in der Hitze dunkelbraunes Platindisulfid:

$$[PtCl_6]'' + 2\,H_2S \rightarrow 6\,Cl' + 4\,H^{\cdot} + PtS_2$$

Das Platinsulfid ist in Mineralsäuren unlöslich, leicht löslich dagegen in Königswasser. In farblosen Alkalisulfiden ist es schwer löslich. Von Alkalipolysulfiden wird es zwar leichter, aber meist nicht vollständig gelöst. Dagegen bildet das Chloroplatinat mit Alkalisulfiden leicht vollständig lösliches Sulfosalz, das beim Neutralisieren der Lösung, noch ehe der Neutralpunkt erreicht ist, unter Abscheidung von braunem Bisulfid zerfällt:

$$2\,[PtS_3]'' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,HS' + 2\,PtS_2$$

Bemerkung: Die unvollständige Löslichkeit des aus saurer Lösung gefällten Platinsulfids in Alkalisulfid läßt vermuten, daß der Niederschlag rasch altert, oder dann zum Teil aus PtS besteht, welches durch die reduzierende Wirkung des Schwefelwasserstoffs in der sauren Lösung gebildet wurde.

Reduktionsmittel reduzieren Platin(4)salze leicht zum Metall. Je nachdem es sich um die Abscheidung des Platins in pulveriger, leicht filtrierbarer Form oder als kolloidale, braun bis schwarz gefärbte Suspension handelt, wählt man das Reduktionsmittel und die Versuchsbedingungen. Vorsichtige Reduktion in der Kälte begünstigt die Bildung kolloider Metallfällungen. Es gelingt auch die Reduktion nur bis zur Platin(2)stufe zu führen.

a) Unedle Metalle: Zink, Cadmium, Aluminium etc. reduzieren besonders leicht in schwach saurer Lösung zu feinpulverigem Metall, das beim Waschen mit reinem Wasser leicht durchs Filter geht.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

b) Stannochlorid reduziert bei Zimmertemperatur zu Metall:

$$[PtCl_6]'' + 2\,Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Pt + 2\,Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,Cl'$$

welches mit der kolloidalen Zinnsäure in der Lösung einen stabilen Platinpurpur von blutroter Farbe bildet. Der Platinpurpur ist dem Cassiusschen Goldpurpur analog. Er stellt eine Adsorptionsverbindung von variabler Zusammensetzung aus Platin und Zinnsäure dar, in welcher auf 1 Platinatom ca. 5—7 Atome Zinn enthalten sind.[1]) In der Kälte geht die Reaktion langsam. Der Platinpurpur kann mit Äther teilweise ausgeschüttelt werden. Die ätherische Lösung zeigt zwischen 750 und 533 μμ ein charakterisches Absorptionsspektrum.

Bemerkung. In sehr stark salzsaurer Lösung kann die Reaktion ausbleiben. Gibt man dann etwas festes Alkalicitrat in die Lösung, so bildet sich der Platinpurpur alsbald am Rande der Kristalle.

Auch von Titanochlorid $TiCl_3$ und Chromosulfat $CrSO_4$ wird Platinchlorwasserstoffsäure in schwach saurer Lösung zu Metall reduziert.

c) Hydrazinchlorhydrat reduziert annähernd neutrale Lösungen von Platinchlorwasserstoffsäure schon in der Kälte rasch zu Metall, das teilweise kolloidal ausfällt. Aus der ammoniakalischen Lösung erhält man häufig einen Teil des Metalls als Spiegel auf der Gefäßwandung.

$$[PtCl_6]'' + 4\,NH_3 + H_2N.NH_2 \rightarrow 6\,Cl' + 4\,NH_4^{\cdot} + N_2 + Pt$$

d) Ameisensäure fällt aus neutralen Lösungen bei Siedehitze alles Platin als schwarzes Pulver.

$$[PtCl_6]'' + 2\,HCO_2' + 2\,OH' \rightarrow 6\,Cl' + 2\,CO_2 + 2\,H_2O + Pt$$

e) Formaldehyd fällt in alkalischer Lösung das Platin in sehr feiner Verteilung. In Gegenwart von Salzen ist der Niederschlag filtrierbar, geht dann aber beim Waschen mit Wasser sehr leicht kolloidal durchs Filter.

$$[PtCl_6]'' + HCHO + 4\,OH' \rightarrow 6\,Cl' + CO_2 + 3\,H_2O + Pt$$

f) Glycerin reduziert in der heißen ätzalkalischen Lösung zu schwarzem pulverigem Metall, wobei der Kohlenstoff des Glycerins zu Karbonat und Oxalat oxydiert wird. Auch Alkalitartrat reduziert in der heißen alkalischen Lösung zum Metall.

g) Kohlenoxyd bildet beim Einleiten in Platinchlorwasserstoffsäure, die mit einem geringen Überschuß an Natriumacetat versetzt ist, rotes kolloidales Metall (Unterschied von Palladium). Nach längerem Stehen scheidet sich alles Platin als schwarzes Pulver aus, während die überstehende Lösung farblos wird.

[1]) L. Wöhler, Ch. Ztg. (1907) 938.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$[PtCl_6]'' + 2\,CO + 2\,H_2O \rightarrow 6\,Cl' + 4\,H^{\cdot} + 2\,CO_2 + Pt$$

h) Ferrosulfat vermag in saurer Lösung Platinichlorwasserstoffsäure nicht zu reduzieren (Unterschied von Aurichlorid), in sodaalkalischer Lösung wird dagegen in der Hitze alles Platin von dem entstehenden Ferrohydroxyd zu Metall reduziert.

$$[PtCl_6]'' + 4\,Fe(OH)_2 + 4\,OH' \rightarrow 4\,Fe(OH)_3 + 6\,Cl' + Pt$$

i) Natriumhypophosphit NaH_2PO_2 erzeugt in der salzsauren Lösung beim Erwärmen eine braune Färbung, die offenbar von der Bildung der Platin(2)stufe herrührt. (Unterschied von Aurisalzen, die zu Metall reduziert werden.)

k) Schwefeldioxyd reduziert Platinichlorwasserstoffsäure bei längerem Einleiten in der Hitze zu Platinochlorwasserstoffsäure, kenntlich an der Braunfärbung und dem Ausbleiben der Fällung mit Kaliumion.

$$[PtCl_6]'' + SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow SO_4'' + 4\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + [PtCl_4]''$$

l) Oxalsäure vermag Platinchlorwasserstoffsäure nicht mehr zu reduzieren. (Unterschied von Aurichlorid.)

Bereitung von Platinchlorwasserstoffsäure als Reagens.

Da die Platinchlorwasserstoffsäure nicht nur zum qualitativen Nachweis des Kaliums und Ammoniums, sondern auch zur quantitativen Abscheidung derselben verwendet wird, so wollen wir die Herstellung dieser Lösung hier beschreiben.

Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem wir von metallischem Platin oder von Platinrückständen (Niederschlägen von $[PtCl_6]K_2$ etc.) ausgehen.

1. Darstellung von Platinichlorwasserstoffsäure, ausgehend von metallischem Platin. Das meiste Platin des Handels ist iridiumhaltig und obgleich das reine Iridium in Königswasser so gut wie unlöslich ist, so löst es sich darin, wenn mit Platin legiert, recht erheblich. Ferner bildet sich beim Lösen von Platin in Königswasser nicht nur Platinichlorwasserstoffsäure, sondern auch Platinochlorwasserstoffsäure (die schädlichste Verunreinigung des Reagens) und Nitrosoplatinchlorid $[PtCl_6](NO)_2$. Alle diese Umstände müssen bei der Darstellung von reinem Material berücksichtigt werden.

Zunächst reinigt man die zu verwendenden Platinschnitzel durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure und Waschen mit Wasser, bringt sie hierauf in einen geräumigen Kolben, übergießt mit konzentrierter Salzsäure und fügt nach und nach Salpetersäure zu, indem man fortwährend gelinde auf dem Wasserbade erhitzt. Alles Platin und etwas Iridium geht in Lösung, während meistens

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

kleine Mengen des letzteren Metalls als schwarzes Pulver ungelöst zurückbleiben.

Man gießt die Lösung, ohne zu filtrieren, in eine Porzellanschale, verdampft bis zur Sirupkonsistenz, löst in Wasser, versetzt mit ameisensaurem Natrium und Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion und erwärmt zum Sieden, wobei das Platin und das Iridium sich in wenigen Minuten als schwarzes Pulver abscheiden. Die Operation muß wegen der starken Kohlensäureentwicklung in einer geräumigen Schale ausgeführt werden. Nun gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht mehrmals mit Salzsäure, um alles Natriumsalz, und schließlich mit Wasser, um die Säure völlig zu entfernen. Das Pulver, welches Platin und Iridium nebeneinander enthält (nicht legiert), wird getrocknet und in einem Porzellantiegel scharf vor dem Gebläse geglüht (wodurch das Iridium in Königswasser unlöslich wird) und gewogen. Das geglühte, graue Metall löst man bei möglichst niedriger Temperatur in Salzsäure unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure. Hiebei bilden sich bedeutende Mengen Nitrosoplatinchlorid $[PtCl_6](NO)_2$. Durch Verdampfen der Lösung mit Wasser zerfällt diese Verbindung in Platinichlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Stickoxyden:

$$[PtCl_6](NO)_2 + H_2O \rightarrow NO_2 + NO + [PtCl_6]H_2$$

Da aber das $NO_2(N_2O_4)$ zum Teil in der Lösung bleibt, so bildet sich von neuem, durch die Einwirkung des Wassers, Salpeter- und salpetrige Säure:

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$

welche mit der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure Nitrosylchlorid liefern, das wiederum Nitrosoplatinchlorid erzeugt.

Man muß daher so lange abwechselnd mit Salzsäure und Wasser verdampfen, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen. Die so erhaltene Lösung enthält immer Platinochlorwasserstoffsäure (sie ist intensiv braun gefärbt). Um letztere Verbindung in Platinichlorwasserstoffsäure zu verwandeln, sättigt man die Lösung bei mäßiger Wärme mit Chlorgas, wodurch die Farbe viel heller wird und verdunstet bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz. Nach dem Erkalten erstarrt der Sirup zu einer kristallinisch strahligen, gelbbraunen Masse, welche man in wenig kaltem Wasser löst und vom ungelösten Iridium abfiltriert.

Ist die Menge des letzteren groß, so glüht man es im Porzellantiegel und wägt. Zieht man das Gewicht des Iridiums von der angewandten Mischung ab, so erhält man das Gewicht des gelösten Platins.

Die filtrierte Lösung wird nun mit so viel Wasser

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

verdünnt, daß 100 *ccm* der verdünnten Lösung 10 *g* Platin enthalten.

2. Darstellung von Platinichlorwasserstoffsäure aus Platinrückständen. Diese bestehen aus Kaliumplatinichlorid und der alkoholischen Waschflüssigkeit.

Durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Platinichlorwasserstoffsäure entsteht Platinochlorwasserstoffsäure und Äthylen (C_2H_4), welche Äthylenplatinochlorid $[PtCl_2](C_2H_4)$ liefern, das mit Kalium- und Ammonsalzen keine Fällung gibt.

$$[PtCl_6]H_2 + 2\ \underset{\text{Alkohol}}{\overset{CH_3}{|}\\ CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{Aldehyd}}{\overset{CH_3}{|}\\ C{=}O\\ |\\ H} + 4\,HCl + \underset{\text{Äthylenplatinchlorür}^1)}{[PtCl_2](C_2H_4)} + H_2O$$

Außer dieser löslichen, organischen Platinverbindung bildet sich beim Verdampfen der alkoholischen Lösung ein unlösliches, im trockenen Zustand verpuffendes Pulver (verpuffender Platinabsatz), das in Säuren unlöslich ist und nur durch starkes Glühen völlig zersetzt wird.

Um aus diesen Rückständen das Platin abzuscheiden, verdunstet man zunächst die alkoholische Lösung derselben zur Trockene, nimmt mit Wasser auf, gießt die Lösung in Natronlauge von der Dichte 1·2, der man 8% Glyzerin [2]) zugesetzt hat, und erhitzt zum Sieden, wobei sich das Platin als schweres schwarzes Pulver abscheidet:

$$2\,\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_8O_3} + 6\,[PtCl_6]H_2 + 6\,H_2O \rightarrow$$
$$36\,HCl + 2\,CO_2 + 2\,\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2O_4H_2} + 6\,Pt$$

das zunächst mit Wasser, dann mit Salzsäure und schließlich wieder mit Wasser gewaschen wird. Man trocknet, glüht (um die organischen Platinverbindungen zu zerstören), wägt und verwandelt dann, wie unter 1. angegeben, in Platinichlorwasserstoffsäure.

Reaktionen des Platins auf trockenem Wege.

Alle Platinverbindungen geben, mit Soda auf der Kohle erhitzt, graues schwammiges Metall, das durch Reiben mit dem Pistill im Achatmörser Metallglanz annimmt. Durch die grau-

[1]) Das Äthylenplatinchlorür ist eine gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Substanz, die sich am Lichte zersetzt. Beim Kochen mit Wasser wird alles Platin metallisch gefällt. Erwärmt man die wässerige Lösung mit KOH, so fällt ein schwarzes Pulver aus, das nach dem Trocknen beim Erhitzen heftig verpufft.

[2]) Zeitschr. für anal. Chemie, XVIII (1879), S. 509.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

weiße Farbe unterscheidet es sich von Gold, durch seine Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit in Säuren von Blei, Zinn und Silber. Durch Erhitzen von $[PtCl_6](NH_4)_2$ bleibt graues schwammiges Metall (Platinschwamm) zurück.

Trennung des Goldes vom Platin.

Man fällt das Platin mit Salmiaklösung und fällt aus dem Filtrat des Platinsalmiaks das Gold mit Ferrosulfat. Auch durch Ausschütteln der salzsauren Lösung beider Metalle mit Äther, läßt sich die Trennung bewerkstelligen; das Goldchlorid wird vom Äther leicht gelöst, Platinchlorwasserstoffsäure nicht[1]).

I. Gruppe oder Chlorwasserstoffsäuregruppe.

Hieher gehören: Silber-, Merkuro-, Blei-, Thallium- und unter Umständen auch Wolframverbindungen.

Silber Ag. At.-Gew. = 107·88.

Ordnungszahl 47; Dichte 10·41; Atomvolumen 10·36; Schmelzpunkt 960·5°; Siedepunkt 1944°; Wertigkeit 1; Normalpotential $Ag/Ag^{\cdot} = 0{\cdot}80$; e_h Ag/0,1n Ag $(CN)_2' + 0{\cdot}5n\ CN' = -0{\cdot}50$.

Vorkommen. Das Silber kommt gediegen, hauptsächlich aber mit Schwefel, Arsen und Antimon verbunden vor.

Von den Verbindungen mögen folgende angeführt sein:

Hornsilber	Silberglanz	Dunkles Rotgüldigerz
$AgCl$	Ag_2S	$Sb(SAg)_3$

Helles Rotgüldigerz
$As(SAg)_3$

Ferner findet sich Silber in den Fahlerzen und im Bleiglanz.

Das metallische Silber ist von rein weißer Farbe. Es absorbiert im geschmolzenen Zustand Sauerstoff, den es beim Erstarren explosionsartig abgibt. (Spratzen des Silbers.)

Lösungsmittel für Silber ist die Salpetersäure. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in kochender, konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd:

$$2\,Ag + 4\,H^{\cdot} + SO_4'' \rightarrow 2\,H_2O + SO_2 + 2\,Ag^{\cdot}$$

[1]) Vgl. F. Mylius und R. Dietz, B. B. 31 (1898), S. 3187; ferner R. Willstätter, B. B. 36 (1903), S. 326.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Man benützt die Löslichkeit des Silbers in konzentrierter Schwefelsäure zur Trennung desselben von Gold und Platin, wenn sie legiert vorkommen.

Das Silber bildet drei Oxyde

Silberoxyd	Silber(3)oxyd	Silberperoxyd
Ag_2O	Ag_2O_3	Ag_2O_2

Das Ag_2O enthält einwertiges Silber. Es wird leicht aus Silbersalzlösungen durch Fällung mit Laugen erhalten.

Ag_2O_3 und Ag_2O_2 lassen sich auf einer Platinelektrode als schwarze, glänzende Niederschläge erhalten durch anodische Oxydation einer Silbernitratlösung. Diese höheren Silberoxyde sind sehr unbeständig und zerfallen, zum Teil schon in der Lösung, langsam unter Abgabe von Sauerstoff. Ein blauschwarzes Silberperoxyd entsteht auch bei der Einwirkung von Ozon auf erwärmtes Silber.

Als Edelmetall vermag das Silber den Sauerstoff nicht sehr fest zu binden. So zerfällt das Ag_2O schon beim Erhitzen auf 300° in reversibler Reaktion in Metall und Sauerstoff.

Die Silbersalze sind meist farblos. Wenn aber das Silberion mit Anionen zusammentritt, die elektronegativer sind als sehr positives Silberion, so besteht offenbar in solchen Salzen eine Tendenz zur Reduktion des Silberions und zur Oxydation des Anions nach

$$Ag^{\cdot} + A' \rightleftarrows Ag + A$$

wobei A' das oxydierbare Anion darstellt. Der Grenzfall dieser Reaktion wäre die Bildung des Legierungstyps. In der Tat lassen sich zwischen Salzen mit sehr positivem Kation und weniger positivem Anion einerseits und entsprechenden Legierungen andererseits keine scharfen Grenzen ziehen. Salze dieser Art sind denn auch oft durch variable Zusammensetzung charakterisiert.

Solche Silbersalze zeigen Farbvertiefung von gelb nach braun bis schwarz. Die Farbe ist um so tiefer, je leichter reduzierbar das Anion gewählt wird. So erklärt sich z. B. die Farbvertiefung vom gelben Silberjodid zum schwarzen Silbersulfid.

Die Annäherung eines Salzes an den Legierungstypus muß parallel gehen mit dem Auftreten von gelockerten und schließlich von freien Elektronen, die das Licht weitgehend zu absorbieren vermögen und schließlich auch den Übergang von der elektrolytischen zur metallischen (elektronischen) Leitung des Stromes ergeben.

Von gefärbten Silbersalzen seien noch die folgenden erwähnt: das Phosphat: gelb, das Arsenit: gelb, das Arseniat: braun, das Chromat: rotbraun, das Acetylensilber (Silbercarbid Ag_2C_2 gelb).

In Wasser löslich sind das Nitrat, Chlorat, Fluorid und Perchlorat, weniger löslich sind das Nitrit, Acetat und Sulfat. Auch

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

unter den Salzen von organischen Säuren zählen gewöhnlich die Silber zu den am schwersten löslichen.

Die Silberhalogenide sind im Gegensatz zum Oxyd außerordentlich beständig und unzersetzt schmelzbar. Das Chlorid bei 455° C, das Bromid bei 422° C und das Jodid bei 552° C.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kalium- und Natriumhydroxyd** fällen braunes Silberoxyd:

$$2\,Ag^{\cdot} + 2\,OH' \rightleftarrows H_2O + Ag_2O$$

unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Läßt man die Lösung in Ammoniak stehen, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab, das Knallsilber von Berthollet, NAg_3 oder $NHAg_2$, welches schon durch mäßige Erschütterung zu ziemlich heftiger Explosion gebracht werden kann.

2. **Ammoniak.** Versetzt man eine neutrale Silberlösung sorgfältig mit Ammoniak, so erzeugen die ersten Tropfen eine weißliche Fällung, welche aber sehr rasch in braunes Oxyd Ag_2O übergeht. Der größte Teil des Silbers befindet sich als Silberammoniak(2)nitrat $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ [1]) in Lösung und durch überschüssiges Ammoniak wird auch das Silberoxyd gelöst:

$$Ag_2O + 4\,NH_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,[Ag(NH_3)_2]^{\cdot} + 2\,OH'$$

Mit Alkalihydroxyd entsteht die undissozierte komplexe Base, welche zerfallen kann in das Knallsilber (siehe Reaktion 1) nach:

$$2\,[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag_2NH + 3\,NH_3 + 2\,H_2O$$

3. **Natriumkarbonat** fällt weißes Silberkarbonat, welches durch Kochen mit viel Wasser in Silberoxyd und Kohlendioxyd hydrolytisch gespalten wird.

$$2\,Ag^{\cdot} + CO_3'' \rightarrow Ag_2CO_3$$
$$Ag_2CO_3 \rightarrow Ag_2O + CO_2$$

4. **Ammonkarbonat** erzeugt denselben Niederschlag, der aber im Überschuß des Fällungsmittels infolge Bildung des Ammoniakkomplexes löslich ist.

5. **Natriumphosphat** erzeugt nur aus neutralen Lösungen eine gelbe Fällung von Silberphosphat:

$$3\,Ag^{\cdot} + HPO_4'' \rightleftarrows Ag_3PO_4 + H^{\cdot}$$

Das Silberphosphat ist in Mineralsäure im Sinne von obiger Gleichung von rechts nach links löslich. In Ammoniak löst es sich unter Bildung des Ions $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$.

[1]) Vgl. A. Reychler, Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 252.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Durch Neutralisation der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure fällt das Silberphosphat wieder aus.

6. **Salzsäure und lösliche Chloride** fällen aus neutralen und sauren Lösungen weißes, käsiges Silberchlorid:

$$Ag^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows AgCl$$

Chlorsilber ist in reinem Wasser, besonders in der Hitze merklich löslich, ganz unlöslich dagegen, wenn man dem Wasser ein wenig Silbernitrat oder Chlorwasserstoffsäure zusetzt. (Massenwirkung.)

Unter Bildung von komplexen Ionen ist das Silberchlorid in einer Anzahl von Lösungsmitteln löslich. Die wichtigsten Fälle seien hier angeführt, geordnet nach abnehmendem Komplexbildungsvermögen:

a) Mit Alkalicyanid:

$$AgCl + 2\,CN' \rightarrow [Ag(CN)_2]' + Cl'$$

Massenwirkungskonstante:

$$k = Ag^{\cdot}(CN')^2/Ag(CN_2)' = 9{,}5 \cdot 10^{-22}$$

b) Mit Alkalithiosulfat:

$$AgCl + 2\,(S_2O_3)'' \rightarrow Ag(S_2O_3)_2''' + Cl'$$
$$k = Ag^{\cdot} \cdot (S_2O_3'')^2/Ag(S_2O_3)_2''' = 4{,}0 \cdot 10^{-13}$$

c) Mit Alkalirhodanid:

$$AgCl + 2\,CNS' \rightarrow Ag(CNS)_2' + Cl'$$
$$k = Ag^{\cdot} \cdot (CNS')^2/Ag(CNS)_2' = 4{,}6 \cdot 10^{-10}$$

d) Mit Ammoniak:

$$AgCl + 2\,NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^{\cdot} + Cl'$$
$$k = Ag^{\cdot} \cdot (NH_3)^2/Ag(NH_3)_2^{\cdot} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$$

e) Mit konz. Alkalinitrit:

$$AgCl + 2\,NO_2' \rightarrow Ag(NO_2)_2' + Cl'$$
$$k = Ag^{\cdot} \cdot (NO_2')^2/Ag(NO_2)_2' = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$$

f) Silberchlorid ist weiter merklich löslich in konz. Salzsäure, konz. Chloralkalilösungen und konz. $AgNO_3$:

$$AgCl + Cl' \rightarrow [AgCl_2]'$$
$$AgCl + Ag^{\cdot} \rightarrow [Ag_2Cl]^{\cdot}$$

scheidet sich aber beim Verdünnen wieder vollständig aus.

Auch in Alkalisulfit ist Silberchlorid merklich löslich.

Durch starke Säuren werden sämtliche obigen Komplexe zersetzt unter Abscheidung des schwerstlöslichen, möglichen Silbersalzes.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Der Thiosulfatkomplex zerfällt schon beim Kochen, wobei schwarzes Silbersulfid ausfällt.[1])

Silberchlorid wird durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure langsam, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von in Schwefelsäure unlöslichem, kristallinischem Silbersulfat zersetzt.

Beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge zersetzt es sich nur teilweise, in der Kälte gar nicht. Alkalikarbonatlösungen zersetzen es nicht; nur durch Schmelzen mit Natriumkarbonat wird das Chlorsilber vollständig zersetzt:

$$4\,AgCl + 2\,Na_2CO_3 \rightarrow 4\,NaCl + 2\,CO_2 + O_2 + 4\,Ag$$

Durch Schmelzen des Chlorsilbers entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer hornartigen Masse erstarrt.

7. Kaliumbromid fällt gelbliches Silberbromid schwerer löslich in verdünntem Ammoniak als Silberchlorid.

Bemerkung: Normaler Ammoniak, der mit Silberbromid (als Bodenkörper) gesättigt ist, gibt beim Ansäuern mit Salzsäure nur eine Trübung von Silberchlorid.

Der analoge Versuch mit Silberchlorid in Ammoniak gibt eine kräftige Fällung; mit Silberjodid erhält man nur eine schwache Opaleszenz.

Mit dieser Reaktion kann Alkalibromid auf Chlorid geprüft werden.

8. **Kaliumjodid** fällt gelbes, käsiges Silberjodid, AgJ, fast unlöslich in Ammoniak,[2]) leicht löslich in Cyankalium- und Natriumthiosulfatlösung. In konzentriertem Jodkalium löst es sich leicht:

$$AgJ + 2\,J' \rightleftarrows AgJ_3''$$

fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder vollständig aus.

9. Reduktionen.

Von allen Metallsalzen zeichnen sich die Silbersalze dadurch aus, daß ihre Reduktion zum Metall, wenn das erforderliche Potential vorhanden ist, die geringsten Reaktionswiderstände zeigt. Das gilt auch für die hochkomplexen Cyanidlösungen. Diese Erscheinung hängt wahrscheinlich mit der geringen Hydratation des Silberions zusammen.

a) Zink fällt aus allen Silberlösungen (gewöhnlichen und komplexen) metallisches Silber. Übergießt man das unlösliche Chlorsilber mit verdünnter Schwefelsäure und legt ein Stückchen Zink in die Säure, so daß es das Chlorsilber berührt, so wird das letztere

$$2\,AgCl + Zn \rightarrow 2\,Cl' + 2\,Ag + Zn''$$

---

[1]) Bei Anwesenheit von viel $Na_2S_2O_3$ findet beim Kochen die Abscheidung von Ag_2S äußerst langsam statt, rasch dagegen, wenn man die Lösung zuvor stark mit Wasser verdünnt.

[2]) Beim Behandeln des Jodsilbers mit Ammoniak färbt es sich viel heller, löst sich aber kaum.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

b) Ferosulfat reduziert in der Kälte langsam rasch beim Erwärmen zu grauem Silber. Die Reaktion ist etwas reversibel.

$$Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

Häufig scheidet sich noch basisches Ferrisalz aus, besonders bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht das basische Eisensalz in Lösung.

10. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren und ammoniakalischen Lösungen schwarzes Silbersulfid:

$$2\,Ag^{\cdot} + HS' + OH' \rightleftarrows Ag_2S + H_2O$$

unlöslich in Ammoniak, Schwefelalkalien und Cyankaliumlösung. In ganz konzentrierter Cyankaliumlösung ist das Silbersulfid merklich löslich,[1]) leicht in verdünnter, heißer Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Silbernitrat.

11. Kaliumchromat fällt braunrotes Silberchromat (Ag_2CrO_4), löslich in Ammoniak und Salpetersäure, in Essigsäure sehr schwer löslich:

$$2\,Ag^{\cdot} + CrO_4'' \rightarrow Ag_2CrO_4$$

12. Kaliumdichromat fällt rotbraunes Silberdichromat ($Ag_2Cr_2O_7$)

$$2\,Ag^{\cdot} + Cr_2O_7'' \rightarrow Ag_2Cr_2O_7$$[2])

löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle geglüht, liefern alle Silberverbindungen leicht ein weißes duktiles Metallkorn ohne Beschlag. Dieser Silbernachweis ist außerordentlich empfindlich. Das Silberkorn löst sich leicht in Salpetersäure (Unterschied von Zinn). Die sehr verdünnte salpetersaure Lösung gibt nur mit Salzsäure, nicht aber mit Schwefelsäure einen Niederschlag (Unterschied von Blei).

Blei- und Mercuroverbindungen.

Die Reaktionen der Blei- und Mercuroverbindungen haben wir bereits (Seite 201, 195) besprochen.

Trennung der Silber-, Blei- und Mercuroverbindungen.

Diese drei Metalle werden durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. (Blei findet sich zum Teil im Filtrat und wird daher in der

[1]) Versetzt man eine Silberlösung mit sehr viel konzentrierter Cyankaliumlösung und fügt verdünntes Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so entsteht im Anfange keine Fällung, allmählich aber bildet sich Schwefelsilber. Durch mehr Schwefelwasserstoff wird alles Silber als Sulfid gefällt.

[2]) W. Autenrieth, B. **35** (1902), 2058.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Schwefelwasserstoffgruppe Tabelle V, Seite 224 gesucht.) Man filtriert, wäscht mit wenig kaltem Wasser, kocht mit viel Wasser, filtriert heiß und wäscht mit kochendem Wasser, bis zur völligen Entfernung des Bleies.

Rückstand:
$AgCl + Hg_2Cl_2$

Man behandelt mit Bromwasser,[1]) kocht bis zum Vertreiben des überschüssigen Broms und filtriert.

Rückstand:
AgCl

Man wäscht mit Wasser, bis im Filtrat kein Hg mehr nachgewiesen werden kann, erwärmt dann den Rückstand mit NH_3, filtriert und säuert das Filtrat mit HNO_3 an; eine weiße Fällung zeigt **Ag** an.

Lösung:
$HgBr_2$

Man fügt $SnCl_2$ hinzu; eine weiße Fällung (Hg_2Cl_2), die später grau wird, zeigt **Hg**·· an.

Lösung:
$PbCl_2$

Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich, wenn viel Blei zugegen war, Kristalle von Bleichlorid aus. Man versetzt die Lösung mit Schwefelsäure, wodurch schwerlösliches, weißes Bleisulfat ausfällt, oder man versetzt mit Kaliumdichromat: gelber Niederschlag zeigt **Pb** an.

Reaktionen der Anionen.

Ganz analog wie wir die Kationen in Gruppen eingeteilt haben auf Grund ihres Verhaltens zu H_2S, $(NH_4)_2S$ und $(NH_4)_2CO_3$, so wird man auch die Trennung und Bestimmung der Anionen durch eine geeignete Einteilung in Gruppen mit ähnlichen Löslichkeitseigenschaften zu vereinfachen suchen.

Als Gruppenreagenzien kommen in erster Linie solche Kationen in Betracht, die durch Bildung schwer löslicher Salze eine Trennung der Gruppen ermöglichen. Ferner ist eine Einteilung möglich nach der Stärke der Säuren, welche die Anionen bilden; ferner besteht die Möglichkeit der Abtrennung einer Gruppe schwacher und flüchtiger Säuren.

Als wichtigste Reagenzien zur Abgrenzung von Anionengruppen auf Grund verschiedener Löslichkeit kommen ein- und zweiwertige Kationen, die wenig hydratisiert sind, an erster Stelle in Betracht. Als solche eignen sich die Silber- und Bariumionen. Daneben leisten auch die Merkuriionen gute Dienste. Im Bereich der

[1]) Vgl. A. Thiel (Allgem. Ch. Ztg., 1904) und Ch. Centralbl. 1905, I, S. 405 — ferner Z. f. anorg. Ch. 1915, Bd. 93, S. 320.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

schwachen und flüchtigen Säuren werden, analog wie in der organischen Chemie, die Trennungen durch Destillation von großer Bedeutung.

Wir wollen im Folgenden die von R. Bunsen (1878) eingeführte Gruppenteilung der Anionen nach der Löslichkeit der Silber- und Bariumsalze in Wasser und Salpetersäure verwenden. Die Prüfung der Löslichkeit der Salze in Salpetersäure entspricht einer Orientierung über die Säurestärke der betreffenden Anionen. Von untergeordneter Bedeutung ist die Unterscheidung von weißen und gefärbten Salzen. Bemerkt sei, daß eine ganz scharfe Abgrenzung der Gruppen gegeneinander nicht immer besteht. Wie zu erwarten, zeigen sich, besonders bei den mittleren Gruppen, Übergänge zueinander.[1])

Gruppe I

enthält die Säuren, deren Silbersalze weder in Wasser noch in Salpetersäure, deren Bariumsalze aber in Wasser löslich sind.

Hieher gehören: Die Halogenwasserstoffsäuren, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, Kobalticyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure, unterchlorige Säure, chlorige Säure und Stickstoffwasserstoffsäure.

Gruppe II

enthält die Säuren, deren Silbersalze in Salpetersäure löslich, in Wasser aber schwer bis unlöslich und deren Bariumsalze wasserlöslich sind.

Hieher gehören: Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoffsäure, salpetrige Säure, Essigsäure, Cyansäure und Ameisensäure.

Gruppe III

enthält die Säuren, deren Silbersalze weiß und in Salpetersäure löslich, deren Bariumsalze in Wasser schwer oder unlöslich, in Salpetersäure aber löslich sind.

Hieher gehören: Schweflige, selenige, tellurige, phosphorige Säure, Kohlensäure, Oxalsäure, Jodsäure, Borsäure, Molybdänsäure (Selen- und Tellursäure), Weinsäure, Citronensäure, Meta- und Pyrophosphorsäure.

---

[1]) Als Vorschläge zu anderen Einteilungen der Anionen vgl. Z. Karaoglanov u. M. Dimitrov, Z. anal. Ch. 63, 1 (1924); L. Fernandes u. U. Gatti, Gazz. Chim. Ital. 53, 108 (1923).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Gruppe IV

enthält die Säuren, deren Silbersalze gefärbt und in Salpetersäure löslich, deren Bariumsalze wasserunlöslich aber salpetersäurelöslich sind.

Hieher gehören: Phosphorsäure, Arsensäure, Vanadinsäure, arsenige Säure, Thioschwefelsäure, Chromsäure, Perjodsäure und unterphosphorige Säure.

Gruppe V

enthält die Säuren, deren Silber- und Bariumsalze wasserlöslich sind.

Hieher gehören: Salpetersäure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Perschwefelsäure und die Mangansäuren.

Gruppe VI

enthält die Säuren, deren Silbersalze in Wasser löslich, deren Bariumsalze in Salpetersäure unlöslich sind.

Hieher gehören: Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure.

Gruppe VII

enthält feuerbeständige Säuren, die mit Alkalien lösliche Salze bilden.

Hieher gehören: Kieselsäure, Wolframsäure, Titansäure, Niobsäure, Tantalsäure und Zirkonsäure.

Gruppe I.

Silbernitrat erzeugt eine in Salpetersäure unlösliche Fällung.

Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

Chlorwasserstoffsäure HCl.

Vorkommen: Der Chlorwasserstoff findet sich in freiem Zustand in den Exhalationen der Vulkane. Der Magensaft enthält 0·3% freie Salzsäure. Weitaus der größte Teil der vorkommenden Salzsäure ist in Form der Chloride des Natriums und Magnesiums im Meerwasser und in den Salzlagern vorhanden.

Bildung: *a*) Aus Alkalichloriden entweicht der Chlorwasserstoff beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte.

b) Aus den Elementen bildet sich der Chlorwasserstoff beim Erhitzen des Gasgemisches (Chlorknallgas) mit explosionsartiger Heftigkeit:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$$

In Chlorgas kann man eine Wasserstofflamme brennen lassen und umgekehrt.

c) Aus den Chloriden der Metalloide (Säurechloride) wird beim Behandeln mit Wasser Salzsäure mehr oder weniger leicht abgespalten:

$$PCl_3 + 3\,HOH \rightarrow H_3PO_3 + 3\,HCl$$

Noch allgemeiner erfolgt die Verdrängung des Chloridchlors durch Hydroxylion aus nicht dissociierenden Chloriden in alkalischer Lösung:

$$HgCl_2 + 2\,OH' \rightarrow 2\,Cl' + HgO + H_2O$$

Eigenschaften: Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft nebelbildendes Gas. In Wasser ist er unter starker Wärmeentwicklung (infolge der Hydration) sehr leicht löslich: 451 Vol. HCl werden bei 18°C von 1 Vol. Wasser gelöst. Das spec. Gew. der gesättigten Lösung beträgt 1·206, einem Gehalt von 42·3 *gr* HCl in 100 *gr* Wasser entsprechend. Die konzentrierte Säure des Handels vom spec. Gew. 1·18—1·19 ist 36—38%ig.

Als starke flüchtige Säure zeigt die wässerige Lösung für eine bestimmte Konzentration einen maximalen Siedepunkt. Es ist dies die bei 110°C siedende 20%ige Säure. Verdünntere Säure läßt sich durch Eindampfen auf 20% konzentrieren. Konzentriertere Säure verliert beim Sieden Chlorwasserstoff, bis ein Gehalt von 20% erreicht ist.

Oxydation des Chlorwasserstoffs.

Da die Affinität des freien Sauerstoffs zu Wasserstoff im Bereich von 20—70°C etwa doppelt so groß ist wie diejenige des Chlors, läßt sich der Chlorwasserstoff durch Sauerstoff und Sauerstoff abgebende Oxydationsmittel zu Chlor oxydieren.

Luftsauerstoff beginnt bei ca. 250°C den Chlorwasserstoff in Gegenwart von Kontaktsubstanzen langsam zu oxydieren.

Peroxyde der schweren Metalle[1]), Nitrate, Chlorate, Hypochlorite, Chromate, Selenate, Telurate, oxydieren konzentrierte Salzsäure oft schon in der Kälte zu Wasser und Chlor, z. B.:

$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow 2\,H_2O + MnCl_2 + Cl_2$$
$$2\,CrO_3 + 12\,HCl \rightarrow 6\,H_2O + 2\,CrCl_3 + 3\,Cl_2$$
$$HOCl + HCl \rightarrow H_2O + Cl_2$$

Königswasser: Ein Gemisch von konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure, z. B. 3 Vol. HCl + 1 Vol. HNO_3 reagiert schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen unter Bildung von Nitrosylchlorid und freiem Chlor:

[1]) Die Peroxyde der leichten Metalle geben mit Salzsäure Wasserstoffperoxyd, z. B.: $BaO_2 + 2\,HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2O_2$.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$HNO_3 + 3\,HCl \rightarrow 2\,H_2O + NOCl + Cl_2$$

Zu der stark sauren Reaktion des Gemisches tritt noch oxydierende und chlorierende Wirkung hinzu, wodurch das Königswasser zum typischen Lösungsmittel für das metallische Gold und die Platinmetalle wird.

Löslichkeitsverhältnisse der Chloride.

Die meisten Chloride sind in Wasser löslich; schwer bis unlöslich sind:

Mercurochlorid Hg_2Cl_2	Aurochlorid AuCl
Silberchlorid AgCl	Platinochlorid $PtCl_2$
Cuprochlorid CuCl	Wismutoxychlorid BiOCl
Bleichlorid $PbCl_2$	Antimonoxychlorid SbOCl
Thallochlorid TlCl	Mercurioxychlorid Hg_2Cl_2O

Die zerfließlichen Chloride (Lithium-, Calciumchlorid) sind alle in absolutem Alkohol, sogar in Amylalkohol löslich.

In konzentrierter Salzsäure sind die Chloride des Kaliums, Natriums und Bariums fast ganz unlöslich. Man kann sie daher leicht von den meisten übrigen Chloriden trennen durch Sättigen ihrer wässerigen Lösung mit Chlorwasserstoffgas und Filtration.

In Äther sind die meisten Chloride unlöslich; löslich sind Mercuri-, Stanno-, Stanni-, Auri- und Ferrichlorid.

Alle Chloride, mit Ausnahme des Silberchlorids, lösen sich in Königswasser.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumchlorid.

1. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) reagiert weder in der Kälte, noch in der Hitze.

2. Konzentrierte Schwefelsäure [1]) zersetzt in der Kälte fast alle, in der Hitze alle Chloride. Dabei entsteht Sulfat und farbloser Chlorwasserstoff, letzterer leicht erkennbar am Geruch, der Nebelbildung an feuchter Luft und bei Gegenwart von Ammoniak (Glasstab mit Ammoniak benetzt), an der Rötung von blauem Lackmuspapier.

Fast gar nicht zersetzt werden Silber- und Mercurichlorid. Das Mercurochlorid zerfällt beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Mercurichlorid und metallisches Quecksilber, welch letzteres sich, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, zu Mercurisulfat löst:

[1]) Diese Reaktion führe man mit festem Chlorid im Reagenzglas aus.

$$Hg_2Cl_2 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_2O + SO_2 + Hg'' + SO_4'' + HgCl_2$$

3. Silbernitrat erzeugt eine weiße, käsige Fällung von Silberchlorid:

$$Cl' + Ag^{\cdot} \rightarrow AgCl$$

unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak, Cyankalium und Natriumthiosulfat (siehe Silber).

Aus der Lösung in Ammoniak fällen Säuren das Silberchlorid wieder aus. Aus der Lösung in Cyankalium wird durch Säuren Silbercyanid abgeschieden. Die Gegenwart von reduzierenden Kationen, wie z. B. Fe'' oder Ti''' (siehe Perchlorsäure) können die Reaktion durch Reduktion des Silberions stören. Man fällt daher zunächst diese Schwermetallionen durch Kochen mit Sodalösung und filtriert. In dem Filtrat weist man dann die Chlorionen nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch die Fällung mit Silbernitrat nach.

Um in Silberchlorid das Chlorion zu konstatieren, versetzt man ersteres mit verdünnter Schwefelsäure, fügt ein Stück Zink hinzu, gießt nach einiger Zeit die Lösung vom ausgeschiedenen metallischen Silber ab und prüft mit Silbernitrat auf Chlor:

$$AgCl + H \rightarrow HCl + Ag^{1})$$

Nachweis von Cl zwischen 4 und $300 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter als AgCl-Trübung vgl. J. Amer. Chem. Soc. 42, 251 (1920).

4. Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Versetzt man ein trockenes Chlorid mit festem Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure in einer kleinen Retorte und erhitzt, so entweichen braune, bromähnliche Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer braunen Flüssigkeit (Chromylchlorid CrO_2Cl_2) verdichten:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,NaCl + 3\,H_2SO_4 \rightarrow$$
$$3\,H_2O + 2\,Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2\,CrO_2Cl_2$$

Das Chromylchlorid, als Säurechlorid des sechswertigen Chroms, wird durch Wasser leicht in Dichrom- und Chlorwasserstoffsäure gespalten:

$$2\,CrO_2Cl_2 + 3\,H_2O \rightarrow H_2Cr_2O_7 + 4\,HCl$$

Durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge erhält man Alkalichlorid und gelbes Alkalichromat. Säuert man nun diese Lösung an und gießt sie in eine mit Äther versetzte Wasserstoffperoxydlösung, so färbt sich die Ätherschicht blau[2]), was die Anwesenheit der Chromsäure und, weil diese nur bei Anwesenheit eines Chlorids in die Vorlage gelangen kann, auch die des Chlors anzeigt (Unterschied von Brom und Jod).

---

[1]) Oder man schmilzt mit Soda, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert vom Silber ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat.

[2]) Vgl. Seite 130.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Liegt nur wenig Substanz zur Verfügung vor, so verfährt man am besten wie folgt. Man erhitzt das Gemisch des Kaliumbichromats und des Chlorids mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagenzglas und hält einen mit Natronlauge benetzten Glasstab in dem Rohr, weit oberhalb der Flüssigkeit, um das CrO_2Cl_2 aufzufangen.

Verhalten der Chloride beim Erhitzen.

Die Chloride der Alkalien und Erdalkalien schmelzen ohne Zersetzung. Oberhalb des Schmelzpunktes sind die Alkalichloride merklich flüchtig.

Mit steigender Wertigkeit des Metalls vermindert sich der polare Charakter der Chloride und ihre Flüchtigkeit nimmt zu. Wasserfreies Aluminium- und Ferrichlorid sind leicht flüchtig. Die wasserhaltigen Salze dagegen gehen beim Erhitzen über die Oxychloride in Oxyde über, während Chlorwasserstoff entweicht.

Die Chloride des Goldes und der Platinmetalle zerfallen beim Glühen in freies Chlor und Metall.

Nachweis des Chlors in Nichtelektrolyten.

Das Chlor der nichtionisierten, meist organischen Chlorverbindungen reagiert nicht ohne weiteres mit Silberion zu Silberchlorid. Um in solchen Verbindungen das Chlor oder allgemein das Halogen mit Silberion nachzuweisen, muß dieses erst in ein ionisierendes Halogenid übergeführt werden. In vielen Fällen gelingt dies durch Hydrolyse mit reinem Wasser oder mit wässeriger Alkalihydroxydlösung. So wird z. B. Kohlenstoffteratetrachlorid beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr gespalten:

$$CCl_4 + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 4\,HCl$$

Noch wirksamer sind die folgenden Methoden:

1. Beilsteinprobe.[1]) Bringt man eine halogenhaltige organische Substanz an einen ausgeglühten Kupferdraht und erhitzt in der Bunsenflamme, so färbt sich die Flamme bei Anwesenheit von Chlor anhaltend grün, bei Anwesenheit von Brom oder Jod mehr bläulich. Bei sehr flüchtigen Substanzen verwendet man mit Vorteil an Stelle des Kupferdrahtes poröses Kupferpulver, welches man am Rande eines Tonscherbens erhitzt. Die Reaktion ist sehr empfindlich, so daß bereits kleine Mengen Salzsänre, die aus der Atmospähre stammen, eine positive Reaktion geben können.

2. Nach Carius, durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei Anwesenheit von Silbernitrat, wodurch das Halogen, unter völliger Zer-

[1]) B. 5, 620 (1872).

störung der Verbindung, in Halogenwasserstoff verwandelt wird, der sich mit dem Silbernitrat zu Halogensilbersalz umsetzt, das abfiltriert wird und nach Reduktion mit Zink und Schwefelsäure Halogenwasserstoff liefert, auf welchen wie oben geprüft werden kann.

3. Durch Erhitzen mit Kalk. In eine kleine 25 *cm* lange und 1 *cm* weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase, deren eines Ende zugeschmolzen ist, bringt man zuerst eine kurze Schicht von chlorfreiem, körnigem Kalk, hierauf eine Mischung der zu untersuchenden Substanz mit Kalk und zuletzt eine längere Schicht von körnigem Kalk.

Durch leises Klopfen der Röhre erzeugt man einen Kanal zwischen der oberen Röhrenwandung und der Beschickung, durch welchen die beim Erhitzen entwickelten Gase entweichen können, legt die Röhre horizontal in einen kleinen Gasofen und erhitzt zuerst die vorderste Kalkschicht zur dunklen Rotglut, hierauf die hinterste Schicht und schreitet dann langsam mit dem Erhitzen vor, bis der ganze Inhalt der Röhre dunkelrotglühend geworden ist.

Hiebei wird die organische Substanz völlig zerstört, das Chlor aber verbindet sich mit dem Kalk zu Chlorcalcium.

Nach dem Erkalten der Röhre löst man den Inhalt in ganz verdünnter Salpetersäure, filtriert die Kohle ab und prüft das Filtrat mittels Silbernitrat auf Chlorionen.

4. Durch Glühen mit Natrium. In ein enges Reagenzglas (Glührohr) bringt man ein wenig der zu untersuchenden trockenen Substanz, dann ein kleines Stückchen von Petroleum befreites Natrium, bedeckt mit Substanz und glüht in der Gasflamme. Die Umsetzung geht unter Glüherscheinung vor sich. Das noch heiße Gläschen wirft man in ein kleines, mit Wasser beschicktes Becherglas, wobei das Glührohr springt und das entstandene Chlornatrium sich nebst anderen Natriumverbindungen leicht löst. Man filtriert, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat auf Chlor (Halogene). Bei sehr flüchtigen Chlorverbindungen verfährt man wie bei der Prüfung auf Stickstoff (vgl. Seite 318).

Bemerkung. Bei stickstoffhaltigen organischen Substanzen entsteht, bei der soeben beschriebenen Behandlung, Cyanalkali, das auch mit $AgNO_3$ eine Fällung gibt. In diesem Falle leitet man durch die abfiltrierte alkalische Flüssigkeit bei Siedetemperatur so lange CO_2, bis das entweichende Gas in eine Lösung von Silbernitrat geleitet, keine Trübung von Cyansilber mehr erzeugt und säuert erst dann die Flüssigkeit mit Salpetersäure an. Entsteht nun, durch Zusatz von Silbernitrat, eine Fällung, so ist sicher Halogen vorhanden.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Chlor Cl. At.-Gew. = 35·46.

Ordnungszahl 17; Dichte (flüssig) 1·66; Atomvolumen 21·4; Schmelzpunkt —102°; Siedepunkt — 33·6°; Potential $Cl_2/n\,HCl + 1{\cdot}366$.

Das freie Chlor ist ein grüngelbes Gas von erstickendem Geruch. Von Wasser wird es absorbiert, und zwar nimmt 1 Volum Wasser bei 10° C ca. 2·7 Volumen Chlorgas auf, unter Bildung des Chlorwassers, einer grüngelben Flüssigkeit, die den elektrischen Strom schlecht, aber doch besser als Wasser leitet, beweisend, daß freie Ionen zugegen sind. Das Chlor setzt sich mit Wasser in kleiner Menge zu Chlorwasserstoffsäure und unterchloriger Säure HOCl um:

$$HOH + Cl_2 \rightleftarrows HOCl + H^{\cdot} + Cl'$$

Neutralisiert man hierbei die entstehenden Wasserstoffionen, so verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts quantitativ:

$$Cl_2 + 2\,OH' \rightarrow H_2O + Cl' + OCl'$$

Sowohl das freie Chlor als auch unterchlorige Säure und ihre Salze sind starke Oxydationsmittel, die Indigolösung leicht zum gelben Isatin oxydieren:

$$H_4C_6\langle{}^{NH}_{CO}\rangle C = C\langle{}^{NH}_{CO}\rangle C_6H_4 + 2\,O \rightarrow 2\,H_4C_6\langle{}^{N}_{CO}\rangle COH$$

Indigo — Isatin

Chlorwasser, resp. unterchlorige Säure HOCl ist nicht beständig. Langsam im Dunkeln, rascher beim Erhitzen zerfällt sie unter Abgabe von Sauerstoff in Salzsäure:

$$2\,HOCl \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + O_2$$

Während wir für saure Lösung eine Reihe von Sauerstoff abgebenden Anionen als kräftige Oxydationsmittel besitzen, ist Hypochlorit eines der wenigen für alkalische Lösung.

Versetzt man eine Lösung von Jodkalium mit Chlorwasser, so wird Jod ausgeschieden und die Lösung färbt sich gelb bis braun:

$$2\,J' + Cl_2 \rightarrow 2\,Cl' + J_2$$

Schüttelt man die gelbe Lösung mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so nehmen diese das Jod auf und färben sich rotviolett. Durch Zusatz von mehr Chlorwasser wird die Lösung wieder farblos, weil das Jod zu farbloser Jodsäure oxydiert wird:

$$J_2 + 6\,H_2O + 5\,Cl_2 \rightarrow 12\,H^{\cdot} + 10\,Cl' + 2\,JO_3'$$

Das freie Jod kann man, anstatt es durch Schwefelkohlenstoff

etc. nachzuweisen, leicht durch die auf Zusatz von Stärkekleister auftretende Blaufärbung erkennen.

Silbernitrat erzeugt in Chlorwasser eine weiße Fällung von Silberchlorid, die aber nicht alles vorhandene Chlor erfaßt. $^1/_6$ des ursprünglich vorhandenen Chlors geht nämlich in Chloration über (siehe unterchlorige Säure) und entgeht dadurch der Fällung mit Silberion, da Silberchlorat leicht löslich ist:

$$3\,Cl_2 + 5\,Ag^{\cdot} + 3\,H_2O \rightarrow ClO_3' + 6\,H^{\cdot} + 5\,AgCl$$

Um alles Chlor als Silberchlorid zu fällen, muß dasselbe erst nach einer der folgenden Methoden zu Chorion reduziert werden:

1. **Ammoniak** hydrolysiert als Base das Chlor zunächst zu Chlorid und Hypochlorit, welch letzteres dann von Ammoniak reduziert wird:

$$Cl_2 + 2\,OH' \rightarrow Cl' + OCl' + H_2O$$
$$3\,OCl' + 2\,NH_3 \rightarrow 3\,H_2O + N_2 + 3\,Cl'$$

2. **Wasserstoffperoxyd** in Gegenwart von Alkalien wirkt ganz analog wie Ammoniak:

$$Cl_2 + 2\,OH' \rightarrow Cl' + OCl' + H_2O$$
$$OCl' + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + Cl'$$

Man gießt das Chlorwasser zu einem Überschuß der alkalischen Wasserstoffperoxydlösung, kocht, um das überschüssige Wasserstoffperoxyd zu zerstören, säuert mit Salpetersäure an und fällt das Chlor mit Silbernitratlösung.

3. **Schweflige Säure.** Man versetzt das Chlorwasser mit einem Überschuß von schwefliger Säure oder eines Alkalisulfits, wobei sofort Reduktion erfolgt:

$$Cl_2 + 2\,H_2O + SO_2 \rightarrow 4\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + SO_4''$$

Hierauf setzt man Salpetersäure hinzu und kocht, um den Überschuß der schwefligen Säure zu oxydieren, und fällt dann mit Silberlösung.

4. **Unedle Metalle** reduzieren rasch zu Clor-ion

a) $Cl_2 + Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$

b) $OCl' + Zn + 2\,H^{\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + H_2O + Cl'$

5. **Metallisches Quecksilber** wird von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen unter Bildung von Mercurochlorid:

$$Hg_2 + Cl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2$$

Schüttelt man daher Chlorwasser mit metallischem Quecksilber, bis der Geruch des Chlors verschwunden ist, so erhält man eine

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

chlorfreie neutrale Lösung. War gleichzeitig Salzsäure zugegen, so reagiert die Lösung sauer und gibt mit Silbernitrat Chlorsilber, weil Chlorwasserstoff das Quecksilber nicht angreift. Man benützt diese Reaktion, um Chlorwasserstoff neben Chlor nachzuweisen.

Die unterchlorige Säure HOCl.

Bildung. Eine Lösung der freien unterchlorigen Säure erhält man durch Schütteln von Chlorwasser mit gelbem Quecksilberoxyd bis zum Verschwinden des Chlorgeruches:

$$2\,HgO + 2\,Cl_2 + H_2O \rightarrow \begin{matrix} Hg - Cl \\ \\ Hg - Cl \end{matrix} \!\!>\!\! O + 2\,HOCl$$

Es bildet sich hiebei braunes, wasserunlösliches Quecksilberoxychlorid und die Lösung enthält die unterchlorige Säure. Gießt man die Lösung von dem basischen Quecksilbersalz ab und destilliert, so erhält man eine reine Lösung von unterchloriger Säure, die sich jedoch am Lichte nicht lange hält; sie zerfällt bald in Chlorwasserstoff und Sauerstoff:

$$2\,HOCl \rightarrow 2\,HCl + O_2$$

Die unterchlorige Säure wirkt stark bleichend; Lackmus und Indigo werden rasch entfärbt.

Anderseits stellt sich die unterchlorige Säure mit der Salzsäure ins Gleichgewicht nach

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + ClOH.$$

Die wichtige Konstante dieser Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(H^{\cdot})\,(Cl')\,(ClOH)}{(Cl_2)} = 3{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$$

Die Alkalisalze der unterchlorigen Säure (die Hypochlorite) erhält man durch Einleiten von Chlor in verdünnte, kalte Alkalilauge:

$$Cl_2 + 2\,OH' \rightarrow Cl' + OCl' + H_2O$$

Eine verdünnte Hypochloritlösung bildet mit meßbarer Geschwindigkeit Chlorat nach der Gleichung[1]):

$$2\,HOCl + OCl' \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + ClO_3'^{2})$$

---

[1]) Foerster u. Jorre, J. pr. Ch. (2) 59, 244 (1899).

[2]) Bei Gegenwart von 40 bis mehr Prozent KOH zerfällt das KOCl in der Hitze in KCl unter Sauerstoffentwicklung, während die Chloratbildung ganz ausbleibt. (F. Winteler, Zeitschr. f. angew. Ch. 33, 778 (1902).)

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Dieser Vorgang erreicht in ganz schwach alkalischer Lösung die größte Geschwindigkeit; in deutlich alkalischer Lösung fehlt es an dem nötigen HOCl (daher sind alkalische Hypochloritlösungen recht beständig), in saurer Lösung dagegen fehlt es an Hypochlorition, ClO', zu einer lebhaften Chloratbildung. Wesentlich rascher erfolgt die ganz analoge Umsetzung beim Hypobromit und fast momentan beim Hypojodit. Das wichtigste Hypochlorit des Handels ist der Chlorkalk, $CaOCl$, der durch Überleiten von Chlor über Ätzkalk erhalten wird und stets kleine Mengen des letzteren in freiem Zustand enthält.

Reaktionen auf nassem Wege.

Alle Hypochlorite sind löslich in Wasser und werden durch Säuren, sogar durch die Kohlensäure, zersetzt. Die unterchlorige Säure ist etwa zehnmal schwächer als die Kohlensäure.

1. **Chlorwasserstoff** wird durch sie oxydiert, unter Entwicklung von Chlor:

$$OCl' + 2\,H' + Cl' \rightarrow H_2O + Cl_2$$

2. **Schwefelsäure** zersetzt die Hypochlorite unter Freisetzung von unterchloriger Säure, HOCl, die einen eigentümlich süßlichen Geruch besitzt.

Nicht nur in saurer, sondern auch in alkalischer Lösung wirken die Hypochlorite bei gewöhnlicher Temperatur oxydierend (Unterschied von Chlorit und Chlorat). Viele Metallhydroxyde lassen sich durch Hypochlorit zu höheren Hydroxydstufen oxydieren.

$$2\,Fe(OH)_2 + OCl' + H_2O \rightarrow Cl' + 2\,Fe(OH)_3$$
$$Mn(OH)_2 + OCl' \rightarrow Cl' + OMn(OH)_2$$
$$2\,Ni(OH)_2 + OCl' + H_2O \rightarrow Cl' + 2\,Ni(OH)_3$$
$$2\,Co(OH)_2 + OCl' + H_2O \rightarrow Cl' + 2\,Co(OH)_3$$

3. **Jodkaliumstärke** wird durch Hypochlorite in schwach alkalischer Lösung gebläut infolge der Abscheidung von Jod:

$$2\,J' + OCl' + H_2O \rightarrow 2\,OH' + Cl' + J_2$$

Diese Reaktion ist nicht quantitativ, weil das Jod auf das gebildete Hydroxyd weiter einwirkt, unter Bildung von Jodat:

$$3\,J_2 + 6\,OH' \rightleftarrows 5\,J' + JO_3' + 3\,H_2O$$

Die Bildung tritt dann erst bleibend auf, wenn Jodion im Überschuß zugegen ist. — Prüfung durch Tüpfeln auf Jodstärkepapier.

4. **Metallisches Quecksilber** bildet mit freiem Chlor weißes, unlösliches Merkurochlorid Hg_2Cl_2.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Mit unterchloriger Säure entsteht braunes basisches Salz:

$$2\,Hg + 2\,HOCl \rightarrow Hg_2Cl_2O + H_2O$$

das von Lauge zersetzt wird nach:

$$Hg_2Cl_2O + 2\,OH' \rightarrow H_2O + 2\,HgO + 2\,Cl'$$

5. **Silbernitrat** erzeugt in Hypochloritlösungen eine unvollständige weiße Fällung von Chlorsilber. Ein Drittel des Chlors bleibt in Lösung als Chlorat:

$$3\,OCl' + 2\,Ag^{\cdot} \rightarrow ClO_3' + 2\,AgCl$$

Chlor unterscheidet sich von der unterchlorigen Säure durch die Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff, von Chlorion durch die oxydierende Wirkung.

Chlorige Säure $HClO_2$.

Die freie chlorige Säure ist auch in wässeriger Lösung sehr unbeständig, wesentlich beständiger sind ihre Salze, die Chlorite, die das Anion ClO_2' bilden.

Darstellung des Kaliumchlorits.[1])

Man erwärmt ein Gemenge von $KClO_3$ und Oxalsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade bei höchstens 70°, wobei ein Gemenge von Kohlendioxyd und gelbem Chlortetroxyd in regelmäßigem Strome entweicht:

$$\begin{array}{l} COO|H \quad HO|ClO_2 \\ \quad | \quad + \quad | \\ COO|H \quad HO|ClO_2 \end{array} \rightarrow 2\,H_2O + 2\,CO_2 + Cl_2O_4$$

Man leitet das Gas in kaltes Wasser, worin es sich mit gelber Farbe löst. Unter der Einwirkung von Wasser findet langsame Hydrolyse statt nach:

$$Cl_2O_4 + H_2O \rightarrow H^{\cdot} + ClO_3' + HClO_2$$

Beim Eindampfen der neutralisierten Lösung scheidet sich zuerst das wenig lösliche Kaliumchlorat aus, während sich das Chlorit in der Mutterlauge anreichert.

Momentan läßt sich dagegen Chlortetroxyd in Chlorit überführen nach A. Reychler[2]) durch Zusatz einer Lösung von Natriumsuperoxyd in Wasser (alkalisches Wasserstoffsuperoxyd):

$$Cl_2O_4 + 2\,OH' + H_2O_2 \rightarrow 2\,ClO_2' + O_2 + 2\,H_2O$$

[1]) B. Carlson u. J. Gelhaar-Mänsbo, Ch. Ztg. 1908, S. 605.
[2]) Bl. 25, 659 (1901).

Der Endpunkt der Reaktion läßt sich sehr genau an der Entfärbung der gelben Lösung erkennen.

1. **Silbernitrat** erzeugt schwer lösliches gelbes Silberchlorit.

2. **Bleiacetat** erzeugt zunächst eine weiße flockige Fällung, die beim Schütteln rasch kristallinisch wird.

3. **Kaliumjodid** wird von alkalischer bis neutraler Lösung noch nicht oxydiert (Unterschied von Hypochloriten). Von $p_H = 7$ an findet dann rasch Ausscheidung von Jod statt (Unterschied von Chloraten). Die Gegenwart von Chlorition ist daher neben Hypochlorition schwer festzustellen.

Bromwasserstoffsäure HBr.

Vorkommen. Das Brom findet sich in der Natur als steter Begleiter des Chlors, daher auch im Meereswasser und in vielen Mineralwässern.

Bildung. Der Bromwasserstoff entsteht durch Behandeln eines Bromids mit konzentrierter Schwefelsäure:

$$NaBr + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HBr$$

Der Bromwasserstoff wird so nicht ganz rein erhalten, sondern stets mit etwas Brom verunreinigt. Je konzentrierter die Schwefelsäure gewählt wird, desto mehr Brom entsteht durch die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf die Schwefelsäure nach:

$$2\,HBr + H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_2O + SO_2 + Br_2$$

Wendet man verdünnte Schwefelsäure ($3\,H_2SO_4 : 1\,H_2O$) an, so erhält man den Bromwasserstoff fast frei von Brom.

Ganz rein erhält man ihn durch Zersetzen vieler Säurebromide, z. B. des Phosphortribromids mit Wasser:

$$PBr_3 + 3\,HOH \rightarrow PO_3H_3 + 3\,HBr$$

Eigenschaften. Der Bromwasserstoff ist, wie der Chlorwasserstoff, ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft nebelbildendes Gas, das mit Ammoniak weiße Nebel von Bromammonium erzeugt. Es löst sich sehr leicht in Wasser. Die konzentrierte wässerige Lösung hat die Dichte 1·78 und enthält 82% Bromwasserstoff.

Während Chlorwasserstoff in wässeriger Lösung sich unbegrenzt lange unverändert hält, wird eine Lösung von Bromwasserstoff schon nach kurzer Zeit braun, infolge von ausgeschiedenem Brom. Der Bromwasserstoff wird schon durch Luftsauerstoff langsam oxydiert:

$$4\,HBr + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,Br_2$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Viel rascher oxydieren Peroxyde, Nitrate, Chromate etc. Permanganat oxydiert in der Kälte schon eine verdünnte schwachsaure Bromidlösung.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Bromide sind denen der Chloride ganz analog.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** (1 : 10) entwickelt aus Bromiden in der Kälte keinen Bromwasserstoff, wohl aber aus den Bromiden der Alkalien in der Hitze.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** entwickelt aus allen Bromiden in der Hitze Bromwasserstoff und Brom.[1]) Die Lösung färbt sich braun und beim Erhitzen derselben entweicht das Brom in Form gelbbrauner Dämpfe (Unterschied von Chlorwasserstoff), welche, da sie Bromwasserstoff enthalten, an feuchter Luft rauchen und stechend riechen.

3. **Silbernitrat** erzeugt eine gelbliche, käsige, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak, Cyankalium und Thiosulfat lösliche Fällung von Bromsilber. Auch in Alkalisulfit ist das Bromsilber merklich löslich. Säuren fällen aus der Lösung in Ammoniak das Bromsilber wieder aus.

Digeriert man Silberchlorid mit einer Bromidlösung, so bildet sich das schwerer lösliche Silberbromid:

$$AgCl + Br' \rightarrow Cl' + AgBr$$

Behandelt man aber Bromsilber mit Chlor in der Wärme, so wird es leicht in Chlorsilber verwandelt:

$$2\,AgBr + Cl_2 \rightarrow 2\,AgCl + Br_2$$

4. **Chlorwasser** scheidet aus allen löslichen Bromiden Brom aus, das in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit brauner Farbe löslich ist; durch überschüssiges Chlorwasser wird das Brom in weingelbes Chlorbrom (BrCl) verwandelt (Unterschied von Jod).

5. **Chromsäure.** Sättigt man eine verdünnte Bromidlösung mit Chromtrioxyd CrO_3 und leitet bei Zimmertemperatur Luft durch die Lösung, so wird das freigesetzte Brom vom Luftstrom quantitativ ausgerieben. Nachweis mit der Reaktion von Guareschi siehe weiter unten (Unterschied von Chloriden).

6. **Permanganat.** Verdünnte, schwach saure Permanganatlösung wird von Bromidion schon in der Kälte rasch entfärbt (Unterschied von Chlorion).

---

[1]) Bromsilber wird nur sehr schwer von der Schwefelsäure angegriffen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

7. **Salpetrige Säure** (Alkalinitrit + H_2SO_4) scheidet aus verdünnten Bromidlösungen in der Kälte kein Brom aus (Unterschied von Jodiden).

Nachweis von Bromiden neben Chloriden und Jodiden nach Guareschi.[1])

Nach Guareschi läßt sich freies Brom dadurch sehr scharf nachweisen, daß man dessen Dämpfe auf Schiffsches Aldehydreagens (durch schweflige Säure oder Natriumbisulfit und Salzsäure entfärbtes Fuchsin) einwirken läßt, wobei eine blauviolette Färbung entsteht. Chlor und Joddämpfe geben diese Reaktion nicht.

Will man ein Chlorid oder Jodid auf einen etwaigen Bromgehalt prüfen, so löst man ca. 0·2 *g* der zu prüfenden Substanz in möglichst wenig Wasser in einem Reagenzglas, fügt 4—5 *ccm* einer 15—25%igen Chromsäurelösung hinzu und hängt in den Hals des Reagenzglases einen mit Schiffschem Reagens getränkten Filtrierpapierstreifen, so wird dieses, falls Brom zugegen ist, nach 4 bis 10 Minuten, blauviolett gefärbt.

Bemerkung. Bei der soeben geschilderten Probe ist es unerläßlich, daß sie in der Kälte ausgeführt wird, und ferner, daß der Papierstreifen feucht bleibt, weil sonst, ohne Anwesenheit von Brom, eine Rötung entsteht.

Bereitung des Schiffschen Reagens. 1 *g* Fuchsin ($C_{20}H_{24}N_3Cl \cdot 4H_2O$) löst man in 1 Liter Wasser und fügt so viel schweflige Säure (Wasser mit SO_2 gesättigt) oder käufliches Natriumbisulfit und Salzsäure hinzu bis zur Entfärbung.

Nachweis von Bromaten neben Bromiden nach Guareschi.

Fügt man zu einer wässerigen Lösung eines Alkalibromats einige Tropfen des Schiffschen Reagens, so wird die Lösung sofort blauviolett gefärbt (Unterschied von Jodaten und Chloraten). Da Bromide diese Reaktion nicht geben, so lassen sie sich nach dieser Methode auf einen Gehalt an Bromat prüfen.

Nachweis des Broms in Nichtelektrolyten.

Man verfährt genau wie bei Chlor angegeben (vgl. S. 294).

Brom Br. At.-Gew. = 79·92.

Ordnungszahl 35; Dichte (flüssig) 3·19; Atomvolumen 25·1; Schmelzpunkt —7·3°; Siedepunkt 63°; Potential $Br_2/n\,KBr = 1{\cdot}121$.

[1]) Zeitschr. analyt. Ch. **52**, 451, 538, 607 (1913).

Das freie Brom löst sich in Wasser mit brauner Farbe (kaltes Bromwasser enthält 2—3% Brom gelöst); wesentlich mehr in konz. Salzsäure (die gesättigte Lösung enthält ca. 13% Brom).

Der Nachweis des Bromwasserstoffes neben Brom geschieht genau so, wie der des Chlorwasserstoffes neben Chlor (s. S. 298).

Mit Bromion reagiert freies Brom unter Bildung von Tribromion:

$$Br' + Br_2 \rightarrow Br_3$$

Der Brommolekül wird durch Wasser analog dem Chlor hydrolytisch gespalten nach:

$$Br_2 + HOH \rightleftarrows H' + Br' + BrOH$$

Diese Lösung wirkt stark oxydierend und daher bleichend.

Die wichtige Konstante dieser Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(H')\,(Br')\,(BrOH)}{(Br_2)} = 5 \cdot 2 \cdot 10^{-9}$$

Um das Brom als Silberbromid zu fällen, muß jenes erst zu Bromion reduziert werden, genau in der gleichen Weise wie dies schon bei Chlor beschrieben wurde. (Vgl. S. 297).

Jodwasserstoffsäure HJ.

Vorkommen. Das Jod kommt in der Natur als Jodid und Jodat[1]) vor, am häufigsten als Jodid, und zwar findet es sich immer in geringer Menge neben Chlor und Brom, z. B. im Meerwasser, in Mineralwässern, wovon die folgenden die jodreichsten sind:

1 Kilogramm Wasser enthält Gramm Jod:

Baden, Kt. Aargau, Schweiz	0,000 14	Salzschlirf (Tempel) in Hessen-Cassel . .	0,005 00
Sodenthal I in Bayern	0,000 25	Salzbrunn (Römer) in Schlesien	0,014 30
Kreuznach (Elisabeth) i. d. Rheinprovinz .	0,000 37	Heilbrunn (Adelhaid) in Bayern	0,025 50
Tarasp-Schuls (Lucius)	0,000 86	Csiz (Hygiea) in Ungarn	0,042 80

Ferner findet sich das Jod in geringer Menge im Steinsalz und in vielen Salzmineralien, auch in manchen Steinkohlen und Kalksteinen.[2]) Im tierischen Organismus findet sich auch das Jod

[1]) Im Chilisalpeter in Mengen bis zu 0·5%.
[2]) Z. angew. Ch. (1910), S. 342.

in der Schilddrüse (Thyreoidea). Nach den Untersuchungen von V. Fellenberg ist das Jod in Spuren außerordentlich verbreitet. Es findet sich fast überall im Ackerboden und in den Pflanzen.

Bildung. Der Jodwasserstoff läßt sich erhalten durch Zersetzung von Säurejodiden mit Wasser:

$$PJ_3 + 3H_2O \rightarrow PO_3H_3 + 3\,HJ$$

oder besser aus den Elementen am Platinkontakt.

Sucht man den Jodwasserstoff durch Zersetzung von Jodiden mit Schwefelsäure, selbst verdünnter, zu gewinnen, so erhält man noch viel weniger als beim Bromwasserstoff ein reines Produkt, sondern es entstehen neben freiem Jod Reduktionsprodukte der Schwefelsäure.

Erhitzt man z. B. viel Jodkalium mit wenig konzentrierter Schwefelsäure im Reagenzglas, so scheidet sich graues, festes Jod aus, das sich in der Wärme mit violetter Farbe verflüchtigt. Außerdem entweichen HJ, H_2S und SO_2.

Eigenschaften. Der Jodwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, an feuchter Luft stark nebelbildendes Gas, das sich sehr leicht in Wasser löst, unter Bildung einer stark rauchenden Flüssigkeit von der Dichte 1·99—2·0. Wegen der geringen Verwandtschaft des Jods zum Wasserstoff hält sich die wässerige Lösung des Jodwasserstoffes noch viel schlechter als die des Bromwasserstoffes; sie färbt sich infolge von Jodausscheidung in kürzester Zeit braun:

$$4\,H' + 4\,J' + O_2\ (\text{Luft}) \rightarrow 2\,H_2O + 2\,J_2$$

Jodwasserstoff ist auch in sehr verdünnten Lösungen ein kräftiges Reduktionsmittel (vgl. die Reaktionen).

Die Löslichkeitsverhältnisse der Jodide sind denen der Chloride und Bromide analog. Das Mercurijodid (HgJ_2) und das Palladiumjodür (PdJ_2) sind in Wasser unlöslich, während die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen löslich sind.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** (1 : 10) entwickelt aus Jodiden in der Kälte keinen Jodwasserstoff, dagegen werden die Jodide der Alkalien in der Wärme merklich angegriffen.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** reagiert schon in der Kälte, wie weiter oben angegeben.

3. **Silbernitrat** erzeugt eine gelbe, käsige Fällung von Silberjodid, unlöslich in Salpetersäure, nur sehr wenig

löslich in Ammoniak[1]), leicht in Cyankalium und Natriumthiosulfat.

Durch Chlor wird das Jodsilber leicht in Chlorsilber verwandelt:

$$2\,AgJ + Cl_2 \rightarrow 2\,AgCl + J_2$$

Dagegen gehen Chlor- und Bromsilber durch Digestion mit einer Lösung von Alkalijodid in Silberjodid über:

$$AgCl + J' \rightarrow Cl' + AgJ$$
$$AgBr + J' \rightarrow Br' + AgJ$$

4. Bleisalze fällen gelbes Bleijodid, löslich in viel heißem Wasser zu einer farblosen Lösung, die beim Erkalten goldgelbe Blättchen von PbJ_2 abscheidet.

5. Palladiumchlorür (man verwendet am besten das Natriumpalladiumchlorür ($[PdCl_4]Na_2$)) fällt aus verdünnten Lösungen eines Jodids schwarzes Palladiumjodür (Unterschied von Brom und Chlor):

$$(PdCl_4)'' + 2\,J' \rightarrow 4\,Cl' + PdJ_2$$

sehr leicht löslich im Überschuß von Jodkalium.

6. Cuprisalze werden durch Jodide reduziert, unter Abscheidung eines braunen Gemisches von Cuprojodid und Jod:

$$2\,Cu'' + 4\,J' \rightarrow 2\,CuJ + J_2$$

Setzt man der Lösung schweflige Säure zu, so erfolgt die Abscheidung des CuJ fast rein weiß, weil das Jod in Jodwasserstoff verwandelt wird:

$$H_2SO_3 + H_2O + J_2 \rightarrow 4\,H' + SO_4'' + 2\,J'$$

7. Salpetrige Säure. Versetzt man eine verdünnte Jodidlösung mit salpetriger Säure, so scheidet sich Jod aus, wodurch sich die Lösung gelb bis braun färbt (Unterschied von Bromiden).

$$2\,NO_2' + 4\,H' + 2\,J' \rightarrow 2\,NO + 2\,H_2O + J_2$$

Diese äußerst empfindliche Reaktion führt man am besten wie folgt aus:

Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen Nitrose,[2]) fügt Schwefelkohlenstoff oder Chloroform hinzu und schüttelt, wobei diese der wässerigen Lösung das Jod

---

[1]) Beim Behandeln des Silberjodids mit Ammoniak färbt es sich viel heller.

[2]) Siehe S. 334.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

entziehen und sich rotviolett färben. Auch durch Blaufärbung von Stärkekleister läßt sich das ausgeschiedene Jod nachweisen (s. S. 309).

8. **Kaliumdichromat** scheidet bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure aus Jodidlösungen in der Kälte Jod aus, das durch Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erkannt werden kann (Unterschied von Brom):

$$Cr_2O_7'' + 6\,J' + 14\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,Cr''' + 3\,J_2 + 7\,H_2O$$

Durch Erhitzen eines Gemenges von festem Jodid und festem Kaliumdichromat mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man nach obiger Gleichung Jod, das mit den Wasserdämpfen fortgeht und in einer Vorlage kondensiert werden kann. Im Destillat findet sich aber kein Chrom (Unterschied von Chlor).

9. **Ferrisalze** scheiden aus Jodiden Jod aus und werden dabei zu Ferrosalzen reduziert:

$$2\,Fe''' + 2\,J' \rightarrow 2\,Fe'' + J_2$$

10. **Merkurichlorid** erzeugt scharlachrotes Merkurijodid, löslich im Überschuß von Jodkalium:

$$HgCl_2 + 2\,J' \rightarrow 2\,Cl' + HgJ_2$$
$$HgJ_2 + 2\,J' \rightarrow (HgJ_4)''$$

11. **Chlorwasser** scheidet aus Jodiden Jod aus:

$$2\,J' + Cl_2 \rightarrow 2\,Cl' + J_2$$

das Schwefelkohlenstoff rotviolett und Stärkekleister blau färbt.

Durch einen Überschuß von Chlorwasser verschwindet die rotviolette Farbe des Schwefelkohlenstoffes, weil das Jod zu farbloser Jodsäure oxydiert wird:

$$J_2 + 6\,H_2O + 5\,Cl_2 \rightarrow 10\,HCl + 2\,HJO_3$$

Nachweis von Jod in Nichtelektrolyten.

Man verfährt genau wie bei Chlor angegeben (vgl. S. 294).

Jod J. At.-Gew. = 126·93.

Ordnungszahl 53; Dichte 4·94; Atomvolumen 25·7; Schmelzpunkt 113·4° (unter Druck); Siedepunkt 184°; Potential $J_2/nKJ = 0{\cdot}566$.

Das freie Jod bildet graue, graphitähnliche Kristallschuppen, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verflüchtigen. Der Joddampf ist violett gefärbt.

Das Jod ist nur sehr wenig in Wasser löslich (100 Teile Wasser lösen 0·02 Teile Jod), reichlicher in Alkohol und Äther mit brauner

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Farbe, noch leichter mit rotvioletter Farbe in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, so daß man einer wässerigen Jodlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit diesen Lösungsmitteln fast alles Jod entziehen kann.

In 100 gr Lösung sind enthalten

in	Chloroform	CS_2	Benzol
gr Jod	1·8 (10°)	12·7 (20°)	14·09 (25°)

Noch reichlicher löst sich das Jod in Jodwasserstoff oder in Alkalijodiden mit brauner Farbe nach:

$$J' + J_2 \rightleftarrows J_3'$$

Die Dissoziationskonstante beträgt

$$K = \frac{(J') \cdot (J_2)}{(J_3')} = 10^{-3}$$

Jod in wässeriger Lösung ist ein schwaches Oxydationsmittel.

Leitet man durch eine wässerige Jodlösung Schwefelwasserstoff, so wird sie farblos und trübt sich infolge der Ausscheidung von Schwefel:

$$2\,H_2S + 2\,J_2 \rightarrow 4\,H^{\cdot} + 4\,J' + 2\,S$$

Festes Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Schwefelwasserstoff ein, weil zur Erzeugung des endothermen Jodwasserstoffes Wärmezufuhr erforderlich ist. In der wässerigen Lösung wird die zur Reaktion nötige Wärme durch das Lösen des gebildeten Jodwasserstoffes erzeugt. Dadurch, daß festes Jod Schwefelwasserstoff nicht angreift und zersetzend auf Arsenwasserstoff wirkt (s. S. 236), haben wir ein Mittel, um aus arsenhaltigem Schwefeleisen arsenfreien Schwefelwasserstoff darzustellen. Man leitet das Gasgemisch über festes Jod, wobei der Arsenwasserstoff zurückgehalten wird.

Bei der Reduktion des Jods kommt man zum einwertigen negativen Jodion. Durch Oxydation erhält man Verbindungen des ein-, drei-, fünf- und siebenwertigen Jods. Die einwertige positive Stufe zeigt amphoteren Charakter entsprechend der Dissoziation der unterjodigen Säure nach den Gleichungen:

$$JOH \rightleftarrows J^{\cdot} + OH'$$
$$JOH \rightleftarrows JO' + H^{\cdot}$$

Andererseits stellt sich die unterjodige Säure mit Jodwasserstoffsäure ins Gleichgewicht nach:

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows J' + HOJ + H^{\cdot}$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die wichtige Konstante dieser Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(H^{\cdot})\,(J')\,(HOJ)}{(J_2)} = 0{\cdot}10 \cdot 3^{-12}$$

Das dreiwertige Jod hat basischen Charakter und bildet mit Säuren Jodisalze, so z. B. das Jodisulfat und Jodiacetat $J(C_2H_3O_2)_3$. Besonders ausgeprägt ist die basische Natur des dreiwertigen Jods in den organischen Jodoniumbasen.

Das fünf- und siebenwertige Jod ist das Zentralatom der Anionen JO_3' und JO_4'.

Natriumthiosulfat wird von Jod zu Tetrathionat oxydiert[1]):

$$2\underbrace{\left[\begin{matrix}O_2\\ S\cdot S\cdot O\end{matrix}\right]''}_{\text{Thiosulfation}} + J_2 \rightarrow 2\,J' + \underbrace{\left[\begin{matrix}O_2 & O_2\\ O\cdot S\cdot S & -S\cdot S\cdot O\end{matrix}\right]''}_{\text{Tetrathionation}}$$

Chlor und Brom reagieren in derselben Weise, solange sie nicht im Überschuß vorhanden sind. Gegen einen Überschuß derselben ist die Schwefelkette nicht beständig. Die Oxydation führt weiter zum Sulfat, während ein Teil des Schwefels zunächst ausgeschieden wird, um schließlich vom überschüssigen Halogen langsam zu Schwefelsäure oxydiert zu werden.

Stärkekleister. Freies Jod färbt Stärkekleister blau, jedoch nur bei Gegenwart von Jodwasserstoff oder löslichen Jodiden. Über die Zusammensetzung des blauen Körpers, der „Jodstärke", gehen die Meinungen auseinander. Einerseits wird sie als chemische Verbindung, anderseits als feste Lösung, als Adsorptionsverbindung aufgefaßt.[2]) Nach Mylius[3]) ist Jodstärke die Jodwasserstoffverbindung eines Jodadditionsprodukts der Stärke mit ca. 18% Jod von der Formel: $[C_{24}H_{40}O_{20}J]_4$, HJ. Diese Verbindung trägt vollkommen den Charakter einer Säure. Erzeugt man die Jodstärke in neutraler Lösung bei Gegenwart von Jodiden, so bilden sich die Salze obiger Säure, von welchen Mylius das Bariumsalz isoliert hat. Dieselben können als komplexe Salze, etwa wie der Karnallit ($MgCl_2$, KCl), aufgefaßt werden. Als solche müßten sie in verdünnter Lösung nach dem Schema in ihre Komponenten zerfallen; z. B. das Kaliumsalz:

---

[1]) Wie das Jod wirken andere schwache Oxydationsmittel wie Ferri- und Cuprisalze (siehe Thioschwefelsäure).

[2]) Küster. Ann. 283 (1894), S. 689. Man vergleiche ferner C. O. Harz, Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 1018. — Andrews und Götsch, Journ. Amer. Chem. Soc. 24 (1906), S. 865. — Padoa und Savori, Chem. Zentralbl. 1905, I, S. 1593. — M. Katayama, Z. f. anorgan. Ch. 56 (1907), S. 209.

[3]) Mylius, B. 20, S. 688, und C. Lonnes, Zeitschr. für anal. Chemie XXXIII, 409. Siehe auch Pringsheim, Die Polysacharide (1922); Samec u. Mayer, Koll. Beih. 16, 89 (1922) und P. Karrer, Polymere Kohlenhydrate, S. 2.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$[C_{24}H_{40}O_{20}J]_4,\ KJ \rightleftarrows 4[C_{24}H_{40}O_{20}J] + KJ$$

die Lösung müßte entfärbt werden, vorausgesetzt, daß das $C_{24}H_{40}O_{20}J$ farblos ist; durch Erhöhung der Konzentration des Jodids müßte die Dissoziation zurückgedrängt werden und die Blaufärbung wieder zum Vorschein kommen, was in der Tat zutrifft. Läßt man zu einer verdünnten wässerigen Stärkelösung tropfenweise eine wässerige Jodlösung (erhalten durch Schütteln von Jod mit Wasser) fließen, so beobachtet man an der Einfallsstelle eine schwache Bläuung, die beim Umrühren sofort verschwindet. Fügt man zu der farblosen Lösung Jodkalium (oder irgend ein Jodid), so tritt die Blaufärbung sofort und bleibend auf.[1])

Die vorübergehende Bläuung auf Zusatz des ersten Tropfens der Jodlösung hat wahrscheinlich darin ihren Grund, daß das Jod auch substituierend auf die Stärke einwirkt unter Bildung von Jodwasserstoff, wodurch die Bedingungen zur Jodstärkebildung gegeben sind.

Daß eine jodidhaltige Stärkelösung empfindlicher ist als eine rein wässerige, ist schon längst bekannt.

Nachweis von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure nebeneinander.

Die zu prüfende Lösung enthalte die Alkalisalze obiger Säuren. Man verwendet eine Hälfte derselben zur Prüfung auf Brom und Jod, die andere zur Prüfung auf Chlor.

a) Prüfung auf Brom und Jod.

1. Man säuert die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, versetzt mit ca. 1 *ccm* farblosem Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, fügt einige Tropfen Chlorwasser hinzu und schüttelt. Bei Anwesenheit von Jod, auch wenn Brom zugegen ist, färbt sich der Schwefelkohlenstoff rotviolett.

Um das Brom nachzuweisen, fährt man mit dem Chlorwasserzusatz fort, wobei die rotviolette Farbe des Schwefelkohlenstoffes verschwindet, sobald das Jod völlig zu Jodsäure oxydiert ist; der Schwefelkohlenstoff nimmt die braune Farbe des Broms an und wird auf weiteren Chlorzusatz weingelb.

2. Anstatt durch Chlorwasser kann man das Jod oft vorteilhaft (besonders wenn nur sehr geringe Mengen vorliegen, wie in Mineralwässern) durch salpetrige Säure abscheiden. Man verfährt wie folgt: Die auf Jod und Brom zu prüfende Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, fügt Schwefelkohlenstoff und

[1]) Durch Erhitzen der Lösung verschwindet die blaue Farbe, kehrt aber beim Erkalten zurück.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

einige Tropfen Nitrose[1]) hinzu und schüttelt. Färbt sich der Schwefelkohlenstoff rotviolett, so ist Jod zugegen. Nun gießt man die wässerige Lösung von dem Schwefelkohlenstoff ab, und dann, um darin suspendierte violett gefärbte Schwefelkohlenstofftröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser benetztes Filter, das den Schwefelkohlenstoff zurückhält, fügt Chlorwasser hinzu und schüttelt wieder mit Schwefelkohlenstoff aus: braune Färbung des letzteren zeigt Brom an.

b) Prüfung auf Chlor.

Die einfachste und auch sicherste Trennung des Chlors von Brom und Jod geschieht durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat. Versetzt man die Lösung, die alle drei Halogene in Form der Haloidsalze enthält, tropfenweise mit verdünnter Silbernitratlösung, so fällt zuerst das Jod als gelbes Jodsilber, dann das Brom ebenfalls als gelbes Silbersalz und schließlich das Chlor als rein weißes Chlorsilber aus. Man verfährt wie folgt: Einige Tropfen der zu prüfenden Lösung verdünnt man mit Wasser auf ca. 5 *ccm*, säuert mit Salpetersäure an, fügt einen Tropfen einer verdünnten Silbernitratlösung (1 : 100) hinzu, kocht und schüttelt, wobei sich der entstandene Niederschlag zusammenballt. Bei Anwesenheit von Brom oder Jod ist die Fällung gelb. Man filtriert und versetzt das Filtrat wieder mit einem Tropfen Silbernitratlösung etc., bis man schließlich einen rein weißen[2]) Niederschlag von Chlorsilber oder bei Abwesenheit von Chlor keine Fällung erhält.

Nachweis der Halogene neben Cyan.

Man leitet durch die schwache alkalische Lösung der Alkalisalze bei Siedetemperatur unter gut ziehender Kapelle so lange Kohlendioxyd ein, bis das entweichende Gas, in mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung geleitet, keine Fällung von Cyansilber mehr gibt und prüft dann die Lösung nach Seite 310 auf Halogene.

Bemerkung. Das durch Lösen von Marmor in Salzsäure entwickelte Kohlendioxyd läßt man, um etwa mitgerissene Salzsäure zu entfernen, vor dem Eintreten in die zu prüfende Lösung durch eine mit Natriumbikarbonatlösung beschickte Waschflasche streichen.

Cyanwasserstoffsäure (Blausäure).
H — CN; H(NC)

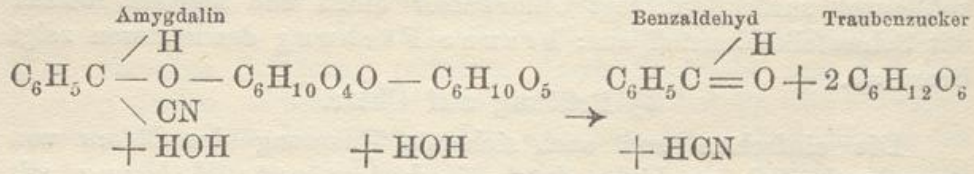
Vorkommen. In gebundener Form kommt die Cyanwasserstoffsäure im Pflanzenreich in blausäurehaltigen (cyanogenen) Glycosiden

[1]) Vgl. Seite 334.

[2]) Ob der Niederschlag rein weiß oder noch hellgelb ist, erkennt man am besten, indem man ihn abfiltriert; auf dem weißen Filter wird selbst die geringste Gelbfärbung sofort erkannt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

vor, so im Amygdalin, das sich im Kirschlorbeer (Prunus Laurocerasus) und in den Fruchtkernen der Steinfrüchte findet. Das Amygdalin wird in saurer Lösung leicht hydrolysiert in Traubenzucker, Benzaldehyd und Blausäure, schon in neutraler Lösung unter dem Einfluß eines Enzyms Emulsin:



Beim Einweichen von amygdalinhaltigen Pflanzenteilen in Wasser erhält man eine blausäurehaltige Flüssigkeit (Bittermandelwasser, Kirschlorbeerwasser).

Die Blausäure kommt aber auch in freiem Zustand in der Natur vor. Ein in Java wachsender Baum (Pangium edule) enthält reichliche Mengen, besonders in den Samen.

Bildung. Da die Cyangruppe eine endotherme Kombination ist, lassen sich Cyanverbindungen in der anorganischen Chemie nur unter Zuhilfenahme hoher Temperaturen herstellen.

Leitet man Ammoniak über glühende Kohle, so entsteht Ammoncyanid; daher findet sich dieses Salz, sowie andere Cyanverbindungen, in dem bei der trockenen Destillation der Steinkohle erhaltenen Gaswasser.

Die Blausäure entsteht aus den Elementen im elektrischen Lichtbogen.

Wichtig ist die Cyanidsynthese aus Natriumamid und Kohle; bei 600° entsteht Natriumcyanamid; bei 800° entsteht Natriumcyanid

$$2\,NaNH_2 + C \rightleftarrows Na_2(CN_2) + 2\,H_2$$

$$Na_2(CN_2) + C \rightleftarrows 2\,NaCN$$

Durch Zersetzen vieler Cyanverbindungen mit verdünnten Säuren entsteht Blausäure. Übergießt man gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert, so erhält man wasserhaltige Blausäure, die durch Stehenlassen über festem Chlorcalcium leicht wasserfrei als farblose, nach bitteren Mandeln riechende, ungemein giftige Flüssigkeit, welche bei 26·5° C siedet, erhalten wird:

$$2\,[Fe(CN)_6]'''' + 2\,K^{\cdot} + 6\,H^{\cdot} \rightarrow [Fe(CN)_6]FeK_2 + 6\,HCN$$

Am besten stellt man die wasserfreie Blausäure nach J. Wade und L. Panting[1]) dar, indem man eine Mischung gleicher Volumen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser auf 98%iges Cyankalium

[1]) Proc. chem. Soc. 1897/98, Nr. 190, S. 49. Ferner Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 826.

in Stücken tropfen läßt. Es entweicht Cyanwasserstoff mit Spuren von Wasser verunreinigt, welch letzteres durch Stehenlassen über Chlorcalcium entfernt wird.

Eigenschaften. Die Cyanwasserstoffsäure ist eine sehr schwache Säure; die Dissoziationskonstante beträgt $7 \cdot 2 \cdot 10^{-10}$. Wegen der schwachen Dissoziation der Blausäure reagiert die wässerige Lösung der Alkalicyanide stark alkalisch und riecht gleichzeitig nach Blausäure, besonders stark beim Ammoncyanid. Sowohl der flüssige als auch der dampfförmige Cyanwasserstoff brennt mit rötlicher Flamme. Mit Wasser, Alkohol und Äther mischt er sich in allen Verhältnissen.

Die Blausäure sowie deren Salze sind äußerst giftig!

Die wässerige Lösung der Blausäure ist wenig haltbar; es entsteht darin ein brauner Absatz unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure und Ammoniak:

$$HCN + 2\,HOH \rightarrow NH_3 + \underset{\text{Ameisensäure}}{HCOOH}$$

Durch Zusatz von wenig Mineralsäure hält sich die Blausäure viel länger, aber auch dann findet mit der Zeit obige Spaltung in Ammoniak und Ameisensäure statt.

Durch kalte konzentrierte Salzsäure wird die Blausäure in Formamid verwandelt. In der Hitze aber spaltet sich diese Verbindung fast glatt in Kohlenoxyd und Ammoniak:

$$HCN + H_2O \rightarrow \begin{array}{l} H \\ | \\ C \end{array} \!\!\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \\ -NH_2 \end{array} \xrightarrow{\text{in der Hitze}} NH_3 + CO$$

Die Bindung $-C{\equiv}N$ muß man als typisch homöopolar annehmen: der Wasserstoff, der an den Kohlenstoff gebunden ist, ist nahezu dem Kraftfeld des unveränderten vierwertigen Kohlenstoffatoms ausgesetzt und hat daher kaum Neigung zur Dissoziation. Diese große Bindungsfestigkeit erscheint auch wieder, wenn sich das Cyanion an mehrwertige Kationen unter Komplexbildung anlagert.

In seinen Fällungsreaktionen zeigt das freie Cyanion große Ähnlichkeit mit dem Chlorion.

Zur Extraktion von metallischem Gold aus goldführendem Sand unter Bildung von komplexen Goldcyaniden wird Kaliumcyanid in großen Mengen verbraucht (vgl. Gold).

Löslichkeitsverhältnisse der Cyanide. Die Cyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser. Die übrigen Cyanide, ausgenommen das nicht ionisierte Cyanquecksilber, sind in Wasser schwer bis unlöslich.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** zersetzt alle löslichen Cyanide, ausgenommen Cyanquecksilber, in der Kälte unter Freisetzung von Blausäure, erkennbar am Geruch.

Die unlöslichen Cyanide werden durch verdünnte Schwefelsäure nur in der Wärme zersetzt.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** zersetzt in der Wärme alle Cyanide, sowohl die einfachen wie die komplexen. Hiebei werden die Metalle in Sulfate, der Kohlenstoff des Cyans in Kohlenoxyd und der Stickstoff des Cyans in Ammoniak resp. in Ammonsulfat verwandelt:

$$Ni(CN)_2 + 4\,H^{\cdot} + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NH_4^{\cdot} + Ni^{\cdot\cdot} + 2\,CO^{1})$$

Quecksilbercyanid entwickelt neben Kohlenoxyd Kohlendioxyd und eine entsprechende Menge Schwefelsäure wird zu Schwefeldioxyd reduziert.

$$Hg(CN)_2 + 4\,H^{\cdot} + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow$$
$$2\,NH_4^{\cdot} + CO + CO_2 + SO_2 + Hg^{\cdot\cdot}$$

3. **Kohlendioxyd.** Leitet man durch eine Lösung eines Alkalicyanids, bei Gegenwart von Natriumbikarbonat,[2]) einen Strom von Kohlendioxyd in der Kälte, so entweicht allmählich alle Blausäure, bei Siedetemperatur, bedeutend rascher. Leitet man das entweichende Gas in eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung, so entsteht eine weiße Fällung von Silbercyanid (Unterschied von Chlor-, Brom-, Jod-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanwasserstoff).

4. **Silbernitrat.** Versetzt man die Lösung eines Alkalicyanids tropfenweise mit Silbernitrat, so bewirkt jeder Tropfen eine weiße, käsige Fällung von Silbercyanid, das aber beim Umrühren der Flüssigkeit sofort verschwindet, weil es im Überschuß des Alkalicyanids löslich ist:

$$CN' + Ag^{\cdot} \rightarrow AgCN$$
$$\text{und } AgCN + CN' \rightarrow [Ag(CN)_2]'$$

Das Komplexion $[Ag(CN)_2]'$ wird auf weiteren Zusatz von Silbernitrat vollständig in Silbercyanid verwandelt:

$$[Ag(CN)_2]' + Ag^{\cdot} \rightarrow 2\,AgCN$$

Die Fällung ist daher nur bei Anwesenheit eines Überschusses von Silbernitrat vollständig.

---

[1]) Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt die Alkalicyanide schon in der Kälte glatt in Sulfat, unter Entwicklung von Kohlenoxyd.

[2]) Ferro- und Ferricyanalkalien werden durch CO_2 in neutraler Lösung unter reichlicher Entwicklung von HCN zersetzt, nicht aber bei Gegenwart von genügend Natriumbikarbonat.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Empfindlichkeit: 1—0·03 *mg* im Liter.

Silbercyanid ist in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslich, merklich löslich in konzentrierter Salpetersäure und sehr leicht in Ammoniak, Natriumthiosulfat und Cyankalium. Verdünnte Salpetersäure fällt aus der Lösung in Ammoniak und Cyankalium das Cyansilber wieder aus.

Konzentrierte Salzsäure zersetzt das Silbercyanid in der Wärme unter Entwicklung von Blausäure und Bildung von Chlorsilber (Unterschied von Chlor-, Brom- und Jodsilber).

Durch Glühen von Cyansilber erhält man Dicyangas, metallisches Silber und braunes, schwerflüchtiges, polymeres Cyan (Paracyan), welches sich durch weiteres Erhitzen vollständig verflüchtigt unter Hinterlassung von reinem Silber:

$$2\ AgCN \rightarrow 2\ Ag + (CN)_2$$

Viel sicherer als mit Silbernitrat läßt sich die Blausäure nachweisen mittels der Berlinerblau- und Rhodaneisenreaktion.

5. Berlinerblaureaktion.

Berlinerblau, $[Fe(CN)_6]_3Fe_4$, entsteht bei der Einwirkung von Ferrisalzen auf Ferrocyankalium (vgl. Seite 143).

Um also mit Cyanion etc. diese Reaktion auszuführen, muß man letzteres in Ferrocyanion überführen. Dies geschieht durch Zusatz von Ferrosalz, wodurch zuerst Ferrocyanid entsteht, das sich in einem Überschuß von Cyankalium unter Bildung von Ferrocyankalium löst:

$$Fe'' + 2\ CN' \rightarrow Fe(CN)_2$$
$$\text{und } Fe(CN)_2 + 4\ CN' \rightarrow [Fe(CN)_6]''''$$

Noch leichter geht die Bildung des Ferrocyankaliums vor sich, wenn man das Cyankalium auf Ferrohydroxyd einwirken läßt

$$Fe(OH)_2 + 2\ CN' \rightarrow 2\ OH' + Fe(CN)_2$$
$$Fe(CN)_2 + 4\ CN' \rightarrow [Fe(CN)_6]''''$$

Man braucht zur Bildung des Ferrocyankaliums wenig Eisen und viel Cyankalium. Daher versetzt man die alkalische Lösung des Alkalicyanids mit sehr wenig Ferrosulfat und kocht, säuert dann mit Salzsäure an und versetzt mit Ferrichlorid,[1]) wobei die Berlinerblaubildung sofort eintritt. Sind nur Spuren von Cyanid vorhanden, so erscheint die salzsaure Lösung grün, scheidet aber nach einigem Stehen blaue Flocken von Berlinerblau ab.

Von der Berlinerblaureaktion macht man Gebrauch zum Nachweis des Stickstoffs in organischen Substanzen nach der Methode von Lassaigne (vgl. Seite 318). Empfindlichkeit: 2 *mg* im Liter.

[1]) Bei Gegenwart von sehr geringen Mengen Cyanid braucht man kein $FeCl_3$ zuzusetzen, weil durch Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit, worin $Fe(OH)_2$ suspendiert ist, letzteres zum Teil in $Fe(OH)_3$, und beim Ansäuern mit HCl in $FeCl_3$ übergeht.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

6. Die Rhodaneisenreaktion.

Rhodanalkalien erzeugen in Ferrisalzlösungen blutrot gefärbtes, lösliches Eisenrhodanid $Fe(CNS)_3$.

Das Cyanid muß daher zunächst in Rhodanid übergeführt werden, was durch Erhitzen mit Schwefel

$$(CN)' + S \rightarrow (CNS)'$$

oder Behandeln mit Alkalipolysulfiden mit Leichtigkeit geschieht.

Den Schwefel führt man dem Cyanion am besten in Form von Ammoniumpolysulfid zu:

$$(CN)' + HS_2'' \rightarrow HS'' + (CNS)'$$

Man versetzt zu diesem Zweck einige Tropfen der zu prüfenden, konzentrierten Lösung mit einigen Tropfen gelben Ammonsulfids auf einem Porzellantiegeldeckel, dampft bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockene, säuert mit wenig Salzsäure[1]) an und versetzt mit einem Tropfen Ferrichlorid, wobei die charakteristische blutrote Färbung auftritt, wenn auch nur Spuren von Cyanid vorhanden waren. Empfindlichkeit: 0·1 *mg* im Liter.

7. Merkuronitrat erzeugt in Lösungen von Alkalicyaniden eine graue Fällung von metallischem Quecksilber:

$$Hg_2'' + 2\,CN' \rightarrow Hg(CN)_2 + Hg$$

Verhalten des Merkuricyanids.

Das Merkuricyanid ist in Alkohol und Äther reichlich löslich. Es enthält die Cyangruppen in nichtionogener Bindung, so daß fast alle Reaktionen auf Cyanion mit diesem Salz versagen.

Verdünnte Schwefelsäure setzt dementsprechend aus Merkuricyanid keinen Cyanwasserstoff in Freiheit. Das geschieht erst, wenn man die Verdrängung durch Zusatz eines Halogensalzes unterstützt. Z. B.:

$$Hg(CN)_2 + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' \rightleftarrows HgCl_2 + 2\,HCN$$

Bei Gegenwart von löslichen Chloriden wird das Quecksilbercyanid leicht durch Schwefelsäure, sogar auch durch Oxalsäure und Weinsäure[2]) zersetzt. Destilliert man daher eine Lösung von Quecksilbercyanid und Kochsalz nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Oxalsäure oder Weinsäure, so erhält man ein cyanwasserstoffhaltiges Destillat, das alle Reaktionen der Blausäure gibt.

Durch Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide wird das Merkuricyanid glatt zersetzt in unlösliches Merkurisulfid und Cyanwasserstoff bzw. Cyanalkali. Filtriert man das Quecksilbersulfid ab, so kann man mit dem Filtrat die Rhodaneisenreaktion leicht vornehmen

---

[1]) Das Ansäuern ist notwendig, um das $(NH_4)_2S$ zu zerstören, weil dieses mit dem Ferrichlorid schwarzes Ferrisulfid geben und dadurch die Färbung des Rhodaneisens verdecken würde.

[2]) P. C. Plugge, Z. f. analyt. Ch. 18 (1879), S. 408.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Verhalten der Cyanide beim Glühen.

Die Cyanide der Alkalien schmelzen bei Luftabschluß ohne Zersetzung. An der Luft erhitzt, nehmen sie begierig Sauerstoff auf unter Bildung von Cyanat:

$$2\,CNK + O_2 \rightarrow 2\,KCNO$$

Daher sind die Alkalicyanide starke Reduktionsmittel (vgl. S. 263). Die Cyanide der alkalischen Erden zerfallen beim Erhitzen in Cyanamide und Kohlenstoff:

$$Ca(CN)_2 \rightleftarrows CaCN_2 + C$$

Calciumcyanamid

Die Cyanide der zweiwertigen, schweren Metalle zerfallen beim Glühen bei Luftabschluß in Stickstoff und Metallkarbid und letzteres oft weiter in Metall und Kohlenstoff:

$$Fe(CN)_2 \rightarrow FeC_2 + N_2$$
$$Pb(CN)_2 \rightarrow Pb + C_2 + N_2$$

Die Cyanide der dreiwertigen Metalle sind in freiem Zustand nicht bekannt, die der edlen Metalle spalten sich glatt in Dicyan und Metall:

$$2\,AgCN \rightarrow 2\,Ag + (CN)_2$$
$$Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2$$

Charakteristisch für die Cyanide der schweren Metalle ist ihre leichte Löslichkeit in Alkalicyaniden unter Bildung komplexer Salze mit Anionen der folgenden Typen:

$$[R^{I}(CN)_2]',\ [R^{II}(CN)_4]'',\ [R^{III}(CN)_6]'''\ \text{und}\ [R^{II}(CN)_6]''''$$

Die beiden ersten Säuren sind so unbeständig, daß sie bei ihrer Freisetzung sofort in Blausäure und Cyanid zerfallen:

$$[R(CN)_2]H \rightarrow CNH + CNR$$
$$[R(CN)_4]H_2 \rightarrow 2\,CNH + (CN)_2R$$

Daher entwickeln alle Cyanide, welche sich von diesen Säuren ableiten, beim Behandeln mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure schon in der Kälte Blausäure. Hieher gehören:

$[Ag(CN)_2]K$, $[Au(CN)_2]K$, $[Ni(CN)_4]K_2$, $[Zn(CN)_4]K_2$, $[Cd(CN)_4]K_2$ etc.

Diese Salze sind so komplex, daß die wenigen Schwermetallionen, welche sie in die wässerige Lösung senden, von Alkalihydroxyd, Alkalikarbonat und Ammoniak nicht mehr gefällt werden. Daher lösen sich die Hydroxyde (und Oxyde) und Karbonate dieser Metalle in Alkalicyaniden unter Bildung von obigen komplexen Salzen.

Durch Schwefelwasserstoff wird das Silber- und Cadmiumsalz leicht, das Zinksalz schwer und das Nickelsalz nicht zersetzt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Säuren von der allgemeinen Formel: $[R^{III}(CN)_6]H_3$ und $[R^{II}(CN)_6]H_4$ sind im Gegensatz zu den vorigen verhältnismäßig beständig und können meist aus ihren Salzen durch kalte Mineralsäure ohne erhebliche Blausäureentwicklung abgeschieden werden; in der Hitze dagegen entwickeln sie reichlich Blausäure.

Als typische Repräsentanten dieser Säuren haben wir die Ferri- und Ferrocyanwasserstoffsäure und die Kobalticyanwasserstoffsäure[1]) (siehe diese).

Dicyan.

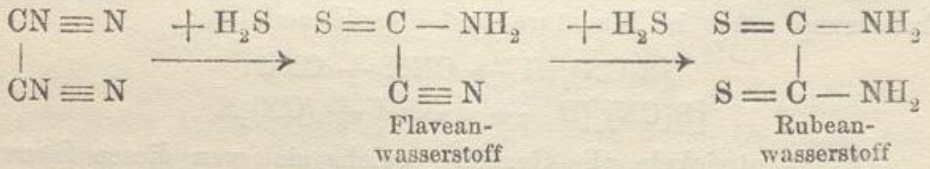
Das Dicyan, welches durch Erhitzen der Cyanide der edlen Metalle erhalten wird, ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch, brennt mit rötlicher Flamme und ist in Wasser löslich (25 Teile Wasser lösen 100 Volumteile Dicyan).

Wie das Chlor auf Alkalihydroxyd unter Bildung von Chlorid und Hypochlorit einwirkt, so das Dicyan unter Bildung von Cyanid und Cyanat:

$$Cl_2 + 2\,OH' \rightleftarrows H_2O + Cl' + ClO'$$
$$(CN)_2 + 2\,OH' \rightarrow H_2O + CN' + CNO'$$

Die wässerige Lösung hält sich indessen nicht lange, sondern scheidet nach und nach braune Flocken (Azulmsäure) ab. Dabei entsteht durch Hydrolyse des Dicyanmoleküls Cyanwasserstoff und Cyansäure einerseits und Oxalsäure und Ammoniak andererseits unter Beibehaltung der (C-C)-Bindung. Durch Hydrolyse der Cyangruppe entsteht Ammoniak und Ameisensäure. Ammoncyanat lagert sich dabei noch in den isomeren Harnstoff um.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Dicyan, so entsteht zunächst der gelbe Flaveanwasserstoff, der mit mehr Schwefelwasserstoff in roten kristallinischen Rubeanwasserstoff übergeht.



Flaveanwasserstoff — Rubeanwasserstoff

Vgl. Seite 217 und 224.

Nachweis des Stickstoffs in organischen Substanzen nach Lassaigne.

Erhitzt man ein wenig einer stickstoffhaltigen Substanz mit etwas metallischem Natrium oder Kalium in einem engen, einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen bis zum Weichwerden des Glases,

[1]) Die Kobaltocyanwasserstoffsäure ist äußerst unbeständig, ebenso die Mangano- und Manganicyanwasserstoffsäure. Ihre Salze entwickeln mit verdünnter kalter Mineralsäure Blausäure.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

so verbindet sich der Stickstoff und Kohlenstoff mit dem Natrium unter Bildung von Cyannatrium. Nach zwei Minuten langem Erhitzen taucht man das noch heiße Röhrchen in ein wenig Wasser, wobei das Gläschen zerspringt und der Inhalt sofort vom Wasser benetzt wird. Man filtriert die Lösung, welche das Natriumcyanid enthält, von Kohlenstoff und Glassplittern ab, fügt etwas Ferrosulfat hinzu, kocht und säuert mit Salzsäure an. Bei Anwesenheit von Stickstoff entsteht eine Fällung von Berlinerblau.

Bemerkung. Manche stickstoffhaltige Substanzen zersetzen sich, unter Entwicklung von Stickstoff, bevor die Temperatur, welche zur Cyanidbildung erforderlich ist, erreicht wird,[1]) so daß die Lassaignesche Reaktion nicht gelingt; bei anderen Substanzen mißlingt die Reaktion wegen der großen Flüchtigkeit der Substanz.[2])

Nach E. A. Kehrer[3]) läßt sich die Lassaignesche Reaktion in allen Fällen anwenden, wenn man das Natrium vorher zum Glühen erhitzt und dann die Dämpfe der organischen Substanz darüber leitet. Man führt den Versuch in einer ausgezogenen Glasröhre, wie sie zur Prüfung auf Arsen verwendet wird, aus (vgl. S. 239, Fig. 22). Die Substanz bringt man in die ausgezogene Spitze der Röhre und in den weiteren Teil, kurz vor die Verjüngung, ein kleines Stück zwischen den Fingern zusammengerolltes Natrium, welches vorher durch Betupfen mit Fließpapier vom Steinöl befreit wird. Nun erhitzt man das Natrium zum Glühen und dann, mittels einer zweiten kleinen Flamme, die Substanz, so daß sie zuerst schmilzt und die Dämpfe eben bis zum glühenden Metall, aber kaum über dieses hinaus gelangen. Durch zeitweiliges Entfernen des kleinen Flämmchens können die Dämpfe wieder verdichtet und wieder an das glühende Metall vorgetrieben werden. Im übrigen verfährt man weiter, wie oben angegeben.

Nachweis von Cyanwasserstoff neben Halogen-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanwasserstoff.

Da die Halogen-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodanalkalien bei Gegenwart von Natriumbikarbonat durch Kohlensäure bei Siedehitze nicht zersetzt werden, die Cyanide der Alkalien aber leicht, so läßt sich die Blausäure in Gegenwart der oben genannten Verbindungen wie folgt sicher nachweisen. Man bringt die zu prüfende Lösung in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben, fügt 0·5—1 *g* $NaHCO_3$ hinzu, verschließt den Kolben mit einem doppeltdurchbohrten Gummipfropfen, der mit einer bis auf den Boden reichenden Gaseinleitungsröhre und einer dicht unter dem Pfropfen mündenden Gasentbin-

[1]) Gräbe, B. 17 (1884), S. 1178.
[2]) Feist, B. 35 (1902), S. 1559.
[3]) B. 35 (1902), S. 2523.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

dungsröhre versehen ist. Nun leitet man Kohlendioxyd, das vorher durch eine mit Natriumbikarbonatlösung beschickten Waschflasche[1]) geht, durch die Flüssigkeit in dem Kolben, erhitzt zum Sieden und leitet das entweichende Gas in eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung. Bei Anwesenheit von Blausäure entsteht nach sehr kurzer Zeit in der Silbernitratlösung eine weiße Fällung von Silbercyanid. Zur Bestätigung gießt man die überstehende Lösung ab, wäscht den Niederschlag (AgCN) einige Male durch Dekantation mit Wasser, fügt etwas gelbes Schwefelammonium hinzu, kocht, filtriert, verdampft das Filtrat auf ein kleines Volum ein, säuert mit Salzsäure an und fügt einige Tropfen Ferrichloridlösung hinzu. Eine blutrote Färbung zeigt die Anwesenheit von Blausäure an.

Ferrocyanwasserstoffsäure $[Fe^{II}(CN)_6]H_4$.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist ein weißer, fester Körper, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und sich an der Luft infolge teilweiser Oxydation und Zersetzung rasch bläut unter Bildung von Berlinerblau.

$H_4[Fe(CN)_6]$ zählt zu den starken Säuren. Alkalikarbonate werden von ihr stürmisch unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt. Die Alkalisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure reagieren neutral. Das Kaliumsalz $K_4[Fe(CN)_6] + 3\,H_2O$, auch gelbes Blutlaugensalz genannt[2]), ist das wichtigste Ferrocyanid des Handels.

Löslichkeitsverhältnisse der Ferrocyanide.

Die Ferrocyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, schwer löslich ist dagegen das gemischte Calcium-Kaliumsalz $CaK_2[Fe(CN)_6]$. Die Ferrocyanide der Schwermetalle, auch diejenigen der seltenen Erdmetalle und von Thorium und Zirkon sind weder in Wasser noch in kalten verdünnten Säuren löslich. Charakteristisch für die Ferrocyanide der Schwermetalle ist die Leichtigkeit, mit der sich ein Teil des Schwermetalls durch Alkali ersetzen läßt, wobei die Schwerlöslichkeit des Niederschlages noch zunehmen kann. Es sind die stark hydratisierten Schwermetallkationen, welche sich durch die wenig hydratisierten Alkalionen Cäsium, Rubidium und Kalium teilweise ersetzen lassen.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure.** Die Ferrocyanide der Alkalien werden durch verdünnte kalte Schwefelsäure nur langsam, bei Siedehitze unter starker Entwicklung von Blausäure zersetzt:

[1]) Vgl. Seite 311 sub Bemerkung.

[2]) Nach seiner Darstellung durch Schmelzen von stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit Pottasche und metallischem Eisen bei Luftabschluß und Auslaugen der Schmelze mit Wasser.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$2\,[Fe^{II}(CN)_6]'''' + 2\,K^{\cdot} + 6\,H^{\cdot} \rightarrow [Fe(CN)_6]\begin{matrix}=Fe\\=K_2\end{matrix} + 6\,HCN$$

Die Ferrocyanide der Alkalien werden nicht nur durch Mineralsäuren, sondern auch durch Essigsäure und sogar durch Kohlendioxyd in der Hitze unter Entwicklung von Blausäure zersetzt. Versetzt man aber die Lösung des Alkaliferrocyanids mit genügend Natriumbikarbonat, so wird beim Durchleiten von CO_2 bei Siedehitze keine Blausäure in Freiheit gesetzt (Unterschied von Alkalicyaniden).

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** setzt aus allen Ferrocyaniden Blausäure in geringer Menge frei im Sinne der reversibeln Reaktion:

$$[Fe^{II}(CN)_6]'''' + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows 6\,HCN + Fe^{\cdot\cdot}$$ [1])

Die entstehende Blausäure wird aber in der Wärme durch die Schwefelsäure hydrolysiert und dadurch aus obigem Gleichgewicht entfernt, wodurch die Reaktion im Sinne von obiger Gleichung von links nach rechts fortschreiten kann:

$$HCN + H_2O + H^{\cdot} \rightarrow NH_4^{\cdot} + CO$$

Das entweichende Kohlenoxyd brennt mit blauer Flamme.

3. **Silbernitrat** erzeugt eine weiße Fällung von Ferrocyansilber:

$$[Fe^{II}(CN)_6]'''' + 4\,Ag^{\cdot} \rightarrow Ag_4[Fe^{II}(CN)_6]$$

unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak, löslich in Cyankalium. Durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure färbt sich das Ferrocyansilber orange, indem es zu Ferricyansilber oxydiert wird; es ist alsdann löslich in Ammoniak.

4. **Bariumchlorid** erzeugt keine Fällung.

5. **Ferrisalze** erzeugen in neutralen oder sauren Lösungen Berlinerblau (s. S. 143).

6. **Ferrosalze** erzeugen hellblaue Fällungen, die an der Luft dunkelblau werden (s. S. 138).

7. **Cuprisalze** und **Uranylsalze** erzeugen braune Fällungen.

Um in unlöslichen Ferrocyaniden das Ferrocyan nachzuweisen, kocht man sie mit Kali- oder Natronlauge, wobei meistens unlösliches Metallhydroxyd und Ferrocyanion entsteht. So zerfällt z. B. Berlinerblau unter der Einwirkung von Alkalien wie folgt:

$$Fe^{III}_4\,[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 12\,OH' \rightarrow 4\,Fe(OH)_3 + 3\,[Fe^{II}(CN)_6]''''$$

---

[1]) Hiebei wird stets SO_2 entwickelt, indem ein Teil des Ferrosulfats durch die Schwefelsäure zu Ferrisulfat oxydiert wird:

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

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Man filtriert das unlösliche Hydroxyd ab, säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an und versetzt mit Ferrichlorid, wobei von neuem Berlinerblau entsteht.

Berlinerblau wird häufig zum Färben von Tapeten verwendet. Will man es darin nachweisen, so schneidet man 100 cm^2 der Tapete in kleine Stücke, kocht mit Kalilauge, filtriert und verfährt mit dem Filtrat, wie oben geschildert. Nach einigen Stunden wird ein deutlicher Niederschlag von Berlinerblau am Boden des Glases zu erkennen sein.

Nicht alle unlöslichen Ferrocyanide scheiden bei der Behandlung mit Kalilauge das Metall als Hydroxyd ab. So gibt das braune Uranylferrocyanid unlösliches gelbes Kaliumuranat und lösliches Kaliumferrocyanid (s. S. 151); das braune Molybdänferrocyanid dagegen löst sich glatt in Ammoniak und Alkalihydroxyden auf unter Bildung von Ferrocyan- und Molybdation.

Das unlösliche Ferrocyanzink löst sich in Laugen glatt auf, unter Bildung von Zinkat- und Ferrocyanion:

$$[Fe^{II}(CN)_6]Zn_2 + 6\,OH' \rightarrow [Fe(CN)_6]'''' + 2\,H_2O + 2\,(ZnO_2H)'$$

Um das Zink von dem Ferrocyankalium zu trennen, leitet man Kohlensäure in die Lösung ein, kocht und filtriert das entstandene Zinkkarbonat ab. Das Filtrat enthält Ferrocyankalium, das, wie oben ausgeführt, nachgewiesen wird.

8. **Bleisalze** fällen weißes Bleiferrocyanid, unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

9. **Thoriumnitrat** erzeugt mit Ferrocyanion in schwach saurer Lösung eine weiße, unlösliche, schwerfiltrierbare Fällung (Unterschied von Ferricyan- und Rhodanion).

Verhalten der Ferrocyanide beim Glühen.

Die Ferrocyanide geben beim Glühen Eisenkarbid, Cyanid und Stickstoff. Alkaliferrocyanid mit feuchtem Alkalikarbonat geglüht, gibt Ammoniakgeruch.

Das Silbercyanid zerfällt weiter in Metall und Dicyan:

$$[Fe(CN)_6]Ag_4 \rightarrow 4\,CNAg + FeC_2 + N_2$$
$$2\,AgCN \rightarrow 2\,Ag + (CN)_2$$

Ferricyanwasserstoffsäure $[Fe^{III}(CN)_6]H_3$.

Der Ferricyanwasserstoff bildet braune, in Wasser leicht lösliche Nadeln von stark saurem Charakter. Die freie Säure ist wenig beständig; sie zersetzt sich rasch unter Abspaltung von Cyanwasserstoff.

Die Salze der Ferricyanwasserstoffsäure, die Ferricyanide, sind sehr beständig und werden durch Oxydation der entsprechenden Ferrocyanide erhalten. Das wichtigste derselben, das Kaliumferri-

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

cyanid (rotes Blutlaugensalz) $[Fe(CN)_6]K_3$, wird erhalten, indem man die Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit Chlor oder Brom oxydiert nach

$$[Fe^{II}(CN)_6]'''' + \tfrac{1}{2}\,Cl_2 \rightarrow Cl' + [Fe^{III}(CN)_6]'''$$

und die Lösung zur Kristallisation einengt.

Beim Glühen von Ferrocyankalium mit feuchter Soda tritt Ammoniakgeruch auf.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Ferricyanide der Alkalien, alkalischen Erden, der seltenen Erden (Ce, Th, Y, Zr etc.) und das Ferrisalz der Ferricyanwasserstoffsäure sind löslich in Wasser, die übrigen sind sogar in verdünnten Säuren unlöslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** entwickelt in der Kälte nur langsam Blausäure (Unterschied von Cyaniden), wohl aber in der Wärme.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** zersetzt alle Ferricyanide in der Hitze unter Bildung von Sulfaten und Kohlenoxyd.

Die Reaktion verläuft analog der Zersetzung von Ferricyaniden (vgl. S. 321) mit dem einzigen Unterschied, daß statt Ferroion Ferriion entsteht.

Das Verhalten der Ferricyanide der Alkalien zu Essigsäure und Kohlensäure ist dasselbe wie bei den Ferrocyaniden.

3. **Silbernitrat** erzeugt orangefarbenes Silberferricyanid:

$$[Fe^{III}(CN)_6]''' + 3\,Ag^{\cdot} \rightarrow [Fe^{III}(CN)_6]Ag_3$$

löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.

4. **Bariumchlorid** erzeugt keine Fällung.

5. **Ferrosalze** erzeugen in neutralen und sauren Lösungen Turnbulls Blau (vgl. S. 139).

6. **Ferrisalze** erzeugen keine Fällung, sondern eine braune Färbung. Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bläut sich die Lösung, indem ein Teil des Ferricyans zu Ferrocyan reduziert wird, so daß sich eine kolloidale Suspension von Berlinerblau bildet (Unterschied von Ferrocyan).

7. **Cuprisalze** erzeugen grünes Ferricyanid.

8. **Cadmiumsalze** erzeugen blaßgelbes, in Säuren unlösliches Cadmiumferricyanid (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure):

$$2\,[Fe^{III}(CN)_6]''' + 3\,Cd'' \rightarrow [Fe^{III}(CN)_6]_2Cd_3$$

9. **Thoriumnitrat** erzeugt in schwach saurer Lösung keine Fällung (Unterschied von Ferrocyanion).

Verhalten der Ferricyanide in alkalischer Lösung. Ferricyanion ist in alkalischer Lösung ein starkes Oxydationsmittel und wird

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

leicht zu Ferrocyanion reduziert durch: Sulfidion, Jodion, Sulfition, Ferrohydroxyd, Manganhydroxyd, Bleihydroxyd, und viele organische Substanzen wie Zucker, Stärke, Zellulose (Papier) etc.

Bezeichnen wir zur Abkürzung das Ferricyanion mit $Feic'''$ und das Ferrocyanion mit $Feoc''''$, so lassen sich diese Oxydationen wie folgt darstellen:

$$2\ Feic''' + S'' \rightarrow 2\ Feoc'''' + S$$
$$2\ Feic''' + 2\ J' \rightleftarrows 2\ Feoc'''' + J_2$$
$$2\ Feic''' + SO_3'' + 2\ OH' \rightarrow 2\ Feoc'''' + SO_4'' + H_2O$$
$$2\ Feic''' + Pb(OH)_2 + 2\ OH' \rightleftarrows 2\ Feoc'''' + PbO_2 + 2\ H_2O$$
$$Feic''' + Fe(OH)_2 + OH' \rightleftarrows Feoc'''' + Fe(OH)_3$$

Sogar durch Ammoniak werden die Ferricyanide in der Hitze unter Entwicklung von Stickstoff reduziert:

$$6\ Feic''' + 8\ NH_3 \rightarrow 6\ Feoc'''' + 6\ NH_4^{\cdot} + N_2$$

Wegen der leichten Reduzierbarkeit der Ferricyanwasserstoffsäure ist es oft sehr schwer, manchmal unmöglich, ihre Anwesenheit zu erkennen, besonders wenn sie als unlösliches Salz vorkommt. Zersetzt man das unlösliche Turnbulls Blau mit Kalilauge, so erhält man ein Gemisch von Ferro- und Ferrihydroxyd und in Lösung befindet sich Ferrocyankalium, weil das entstandene Ferricyankalium einen Teil des Ferrohydroxyds zu Ferrihydroxyd oxydiert hat (s. S. 140).

Sehr wichtig ist das Verhalten der Cyanide beim Behandeln mit in Wasser aufgeschlämmtem, gelbem Quecksilberoxyd. Fast alle, sowohl die einfachen als die komplexen Verbindungen (ausgenommen das Kobalticyankalium), werden dabei vollständig zersetzt. Es bildet sich Merkuricyanid und Oxyde der vorhandenen Metalle, welche, wenn unlöslich, durch Filtration vom löslichen Merkuricyanid getrennt werden können; Ferricyan- und Ferrocyanion werden durch Quecksilberoxyd wie folgt zersetzt:

$$[Fe^{III}(CN)_6]''' + 3\ HgO + 3\ H_2O \rightarrow 3\ Hg(CN)_2 + Fe(OH)_3 + 3\ OH'$$
$$[Fe^{II}(CN)_6]'''' + 3\ HgO + 3\ H_2O \rightarrow 3\ Hg(CN)_2 + Fe(OH)_2 + 4\ OH'$$

Verhalten der Ferricyanide beim Erhitzen.

Die Ferricyanide zerfallen in Eisenkarbid, Cyanid, Dicyan und Stickstoff:

$$2\ [Fe^{III}(CN)_6]K_3 \rightarrow 2\ FeC_2 + 6\ KCN + 2\ N_2 + (CN)_2$$

Beim Erhitzen eines Ferricyanids im Glührohr entwickelt sich ein mit rötlicher Flamme brennbares Gas (Dicyan). Mit feuchtem Alkalikarbonat geglüht, tritt Ammoniakgeruch auf.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Rhodanwasserstoffsäure
NCSH; HNCS.

Die Rhodanwasserstoffsäure kommt als Natriumsalz in geringer Menge im Speichel und Harn vor.

Die freie Säure ist eine farblose, stechend riechende, wenig beständige Flüssigkeit. In wässeriger Lösung hält sie sich besser als im wasserfreien Zustand. Weit beständiger als die freie Säure sind deren Salze, die Rhodanide, wovon die der Alkalien leicht aus den entsprechenden Cyaniden durch Erhitzen mit Schwefel dargestellt werden:

$$CN' + S \rightarrow SCN'$$

Die Alkalicyanide reagieren als Salze einer starken Säure neutral.

Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur werden sie leicht erhalten durch Behandeln von Blausäure oder Cyanalkalien mit Alkalipolysulfiden oder Alkalithiosulfaten:

$$CN' + S_2'' \rightarrow SCN' + S''$$
$$CN' + S_2O_3'' \rightarrow SCN' + SO_3''$$

Das Ammoniumrhodanid erhält man am leichtesten durch ein- bis zweitägiges Stehen einer Mischung von 30 Teilen konzentriertem Ammoniak, 30 Teilen Alkohol und 7 Teilen Schwefelkohlenstoff und Verdampfen im Wasserbade. Zunächst bildet sich das Ammoniumthiokarbaminat:

$$CS_2 + 2\,NH_3 \rightarrow C(=S)(NH_2)(SNH_4)$$

welches beim Verdampfen mit Ammoniak Schwefelwasserstoff abspaltet und in Ammoniumrhodanid übergeht:

$$C(=S)(NH_2)(SNH_4) \rightarrow C(\equiv N)(SNH_4) + H_2S$$

Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Rhodanide sind löslich in Wasser; unlöslich sind Silber-, Quecksilber- und Kupferrhodanid. Das Bleirhodanid ist schwer löslich in Wasser, wird aber durch Kochen mit letzterem zersetzt.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** (doppelt normale) reagiert nicht.

2. **Mäßig konzentrierte Schwefelsäure** ($5\,H_2SO_4 : 4\,H_2O$) zersetzt die Rhodanide unter Entwicklung von mit blauer Flamme brennbarem Kohlenoxysulfid:

$$SCN' + H_2O + 2\,H^{\cdot} \rightarrow COS + NH_4^{\cdot}$$

3. **Konzentrierte Schwefelsäure** wirkt äußerst heftig auf Rhodanide unter Entwicklung von stechend riechenden Dämpfen (COS — CS_2 — $HCOOH$ — CO_2 — SO_2) und Abscheidung von Schwefel.

Durch Kohlensäure werden die Alkalirhodanide in Gegenwart von $NaHCO_3$ weder in der Kälte noch in der Wärme zersetzt (Unterschied von Cyaniden).

4. **Silbernitrat** fällt weißes, käsiges Silberrhodanid

$$SCN' + Ag^{\cdot} \rightarrow AgSCN$$

unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

5. **Ferrisalze** erzeugen blutrotes, lösliches Ferrirhodanid:

$$3\,SCN' + Fe''' \rightarrow Fe(SCN)_3$$

löslich in Äther (s. S. 143).

6. **Merkurinitrat** fällt weißes Merkurirhodanid:

$$Hg'' + 2\,SCN' \rightarrow Hg(SCN)_2$$

sehr schwer löslich in Wasser, leicht in überschüssigem Rhodankalium:

$$Hg(SCN)_2 + SCN' \rightarrow [Hg(SCN)_3]'$$

Im trockenen Zustand erhitzt, bläht sich das Salz stark auf (Pharaoschlangen).

7. **Merkurichlorid** erzeugt erst nach langem Stehen eine Fällung.

8. **Merkuronitrat** erzeugt eine graue bis schwarze Fällung. Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Kaliumrhodanidlösung tropfenweise Merkuronitrat, so entsteht zuerst eine graue Fällung von metallischem Quecksilber und die Lösung enthält Merkurikaliumrhodanid:

$$Hg_2'' + 3\,SCN' \rightarrow [Hg^{II}(SCN)_3]' + Hg$$

Fährt man fort mit dem Zusatz von Merkuronitrat, bis keine Quecksilberausscheidung mehr stattfindet, und filtriert, so enthält das Filtrat Merkurikaliumrhodanid. Versetzt man dieses mit noch mehr Merkuronitrat, so entsteht rein weißes Merkurorhodanid:

$$2\,[Hg(SCN)_3]' + 3\,Hg_2'' \rightarrow 2\,Hg'' + 3\,Hg_2(SCN)_2$$

Fügt man umgekehrt zu einer sehr verdünnten Merkuronitratlösung sehr verdünnte Kaliumrhodanid-

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

lösung, so gelingt es, die weiße Fällung des Merkurorhodanids direkt zu erhalten:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,SCN' \rightarrow Hg_2(SCN)_2$$

9. **Cuprisalze.** Versetzt man eine Lösung von Alkalirhodanid mit wenigen Tropfen Cuprisulfat, so färbt sich die Lösung smaragdgrün und auf weiteren Zusatz schwarz (Cuprirhodanid). Fügt man schweflige Säure oder Hydroxylaminsulfat hinzu, so fällt weißes Cuprorhodanid:

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + SO_2 + 2\,H_2O + 2\,SCN' \rightarrow SO_4'' + 4\,H^{\cdot} + 2\,CuSCN$$

unlöslich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure.

10. **Kobaltsalze.** Versetzt man eine Alkalirhodanid enthaltende Lösung mit ein wenig Kobaltsalz und schüttelt mit einem Gemisch von gleichen Teilen Amylalkohol und Äther[1]) aus, so färbt sich der obenauf schwimmende Amylalkoholäther azurblau (vgl. Seite 179). Diese Reaktion ist analog der der Cyansäure (vgl. Seite 349).

Nachweis von Rhodaniden neben Halogenen und Cyaniden.

Zunächst befreit man die Lösung von Cyan, indem man sie mit etwas Natriumbikarbonat versetzt, zum Sieden erhitzt und CO_2 so lange hindurch leitet, bis das entweichende Gas, in schwach salpetersaure Silbernitratlösung geleitet, keine Trübung von Cyansilber mehr erzeugt. In der nun cyanfreien Lösung prüft man, bei Abwesenheit von Jodiden auf Rhodan, indem man die Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert und hierauf mit einigen Tropfen Ferrichlorid versetzt. Eine blutrote Färbung zeigt die Anwesenheit von Rhodan an. Bei Anwesenheit von Jodiden läßt sich die soeben geschilderte Prüfung auf Rhodan nicht vornehmen, weil Jodide auf Zusatz von Ferrichlorid Jod ausscheiden. In diesem Falle säuert man die cyanfreie Lösung mit verdünnter Salpetersäure an, fügt überschüssiges Silbernitrat hinzu, wodurch die Halogene und das Rhodan als Silbersalze gefällt werden. Man gießt die überstehende Lösung ab, wäscht den Niederschlag 2—3mal durch Dekantation mit Wasser, fügt hierauf Ammoniak hinzu, schüttelt kräftig und filtriert. Hierbei gehen AgCl, AgBr und AgCNS in Lösung, während AgJ ungelöst zurückbleibt. Das Filtrat versetzt man mit farblosem Schwefelammonium, schüttelt kräftig und filtriert das Silbersulfid ab. Das Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Sodalösung, verdampft auf ein kleines Volum, säuert mit Salzsäure an und prüft wie oben mit Ferrichlorid auf Rhodan.

[1]) Oder mit Amylalkohol allein.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Nachweis von Halogenen neben Rhodaniden.

Nach Volhard.

Man fällt mit überschüssiger Silberlösung, filtriert und behandelt den gut abgesogenen Niederschlag mit konzentrierter Salpetersäure $^3/_4$ Stunden lang im Wasserbade, wodurch das Silberrhodanid vollständig zerstört wird:

$$AgSCN + 4\,HNO_3 \rightarrow Ag^{\cdot} + NH_4^{\cdot} + SO_4'' + CO_2 + 2\,NO + 2\,NO_2$$

während die Silberhalogeniden unangegriffen bleiben. Man filtriert diese ab, wäscht mit Wasser einige Male aus, reduziert mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, filtriert und prüft das Filtrat nach Seite 310.

Schneller kommt man zum Ziele, wenn man die gewaschenen Silbersalze statt mit Salpetersäure mit Schwefelsäure (1 : 1) zum Kochen erhitzt, bis der Niederschlag sich schwärzt und zusammenballt; dabei wird das Silberrhodanid allein zersetzt:

$$2\,AgSCN + 2\,H^{\cdot} + 3\,H_2O \rightarrow Ag_2S + 2\,NH_4^{\cdot} + COS + CO_2$$

Man verdünnt hierauf die Lösung mit Wasser, filtriert die Silberhalogenide und das Silbersulfid ab, wäscht mit Wasser aus, reduziert mit Zink und Schwefelsäure, filtriert, verdünnt das Filtrat mit Wasser und kocht, bis der Schwefelwasserstoff vertrieben ist und prüft dann nach Seite 310 auf Halogene.

Bemerkung. Die Zerstörung des Silberrhodanids muß stets vorgenommen werden vor der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure, weil sonst Cyanwasserstoffsäure entstehen würde:

$$2\,AgSCN + 3\,H_2 \rightarrow 2\,Ag + 2\,HCN + 2\,H_2S^{1})$$

Prüfung der käuflichen Alkalirhodanide auf Chlor.

Nach C. Mann.[2])

Handelt es sich, wie hier, um geringe Mengen von Chlorion, so geht man von einer größeren Menge Substanz aus und verfährt wie folgt: Man fällt die neutrale Lösung des Alkalirhodanids (5 *gr* gelöst in 20 *ccm* Wasser) mit einer solchen von Kupfersulfat (20 *gr* krist. $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in 100 *ccm* Wasser). Es entsteht das schwarze Cuprirhodanid:

$$Cu'' + 2\,CNS' \rightarrow Cu(CNS)_2$$

---

[1]) Nach A. W. Hofmann (B. B. 1, S. 79) liefert die freie Rhodanwasserstoffsäure, bei der Reduktion durch naszierenden Wasserstoff, Thioformaldehyd, Methylamin, Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

[2]) Z. f. analyt. Chemie 28 (1889), S. 668.

Diesen Körper reduziert man nach einer der drei folgenden Arten.

a) Mit **Schwefelwasserstoff.**

$$2\ Cu(CNS)_2 + H_2S \rightarrow 2\ CuCNS + S + 2\ H^{\cdot} + 2\ CNS'$$

Man leitet H_2S in die Lösung ein. Der Niederschlag wird immer heller und schließlich fast weiß. Sobald die überstehende blaue Lösung anfängt braun gefärbt zu werden, so beendet man das Einleiten und läßt einige Stunden stehen, wobei die freigewordene Rhodanwasserstoffsäure auch noch als Cuprorhodanid fällt nach:

$$2\ Cu(CNS)_2 + 2\ CuS \rightarrow 4\ CuCNS + 2\ S$$

Man filtriert und weist im Filtrat mit Silbernitrat das Chlorion nach:

b) **Mit schwefeliger Säure**

$$2\ Cu(CNS)_2 + SO_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ CuCNS + 4\ H^{\cdot} + 2\ CNS' + SO_4''$$

Man versetzt das Gemisch von Kupfersulfat und Rhodanid so lange mit schwefeliger Säure, bis der Niederschlag rein weiß erscheint und läßt einige Stunden stehen. Nach dem Filtrieren zerstört man die überschüssige schwefelige Säure mit Salpetersäure und prüft auf Chlorion.

c) Mit **Hydroxylaminsulfat**

$$6\ Cu(CNS)_2 + 2\ (NH_3OH)^{\cdot} \rightarrow 2\ NO + 6\ CuCNS + 8\ H^{\cdot} + 6\ CNS'$$

Alle drei Methoden liefern sehr gute Resultate.

Nachweis von Ferro- und Ferricyaniden neben Rhodaniden.

Nach P. E. Browning und H. E. Palmer.[1])

Man säuert die verdünnte Lösung der Alkalisalze dieser Säuren schwach mit Essigsäure oder Salzsäure an, fügt eine Lösung von Thoriumnitrat hinzu, wobei fein zerteiltes Thoriumferrocyanid ausfällt. Da dieses Salz schlecht zu filtrieren ist, schüttelt man die Lösung mit feinzerteiltem Asbest, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser aus. Übergießt man dann den Niederschlag mit verdünnter Natronlauge, so gibt das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat, nach Zusatz von Ferrichlorid bei Anwesenheit von Ferrocyanwasserstoffsäure einen Niederschlag von Berlinerblau.

Das Filtrat von Thoriumferrocyanid versetzt man mit Cadmiumsulfat, schüttelt die Lösung mit feinzerteiltem Asbest und filtriert das Cadmiumferricyanid ab, wäscht mit Wasser, übergießt mit

[1]) Z. f. anorgan. Ch. 54 (1907), S. 315.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Natronlauge, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und versetzt mit Ferrosulfat. Eine Fällung von Turnbullsblau zeigt Ferricyanwasserstoffsäure an.

Das Filtrat von Cadmiumferricyanid gibt, nach Zusatz von Ferrichlorid, bei Anwesenheit von Rhodanwasserstoffsäure eine blutrote Färbung von Eisenrhodanid.

Verhalten der Rhodanide beim Erhitzen.

Die Rhodanide der Alkalien schmelzen leicht und färben sich dabei zuerst gelb, braun, dann grün und zuletzt blau und werden beim Erkalten wieder weiß.

Die Rhodanide der schweren Metalle werden unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff, Dicyan und Stickstoff und Bildung von Sulfid zersetzt; so zerfällt das Cuprorhodanid nach der Gleichung:

$$8\ CuCNS \rightarrow 4\ Cu_2S + 2\ CS_2 + 3\ (CN)_2 + N_2$$

Die Quecksilberrhodanide blähen sich beim Erhitzen stark auf (Pharaoschlangen).

Kobalticyanwasserstoffsäure $[Co^{III}(CN)_6]H_3$.

Die freie Säure erhält man, indem man das Blei- oder Kupfersalz in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff einleitet, das Blei- bzw. das Kupfersulfid abfiltriert und das Filtrat im Wasserbade zur Trockene verdampft. Die freie Säure kann aber auch erhalten werden durch Versetzen des Kaliumsalzes mit Salpetersäure, Verdampfen im Wasserbade zur Trockene und Extraktion der Säure mit Alkohol. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleiben nadelförmige, zerfließliche Kristalle von der Formel $[Co(CN)_6]H_3$ zurück. Die Kobalticyanwasserstoffsäure ist außerordentlich beständig: sie wird weder durch Kochen mit konz. Salz- oder Salpetersäure noch durch Chlor oder durch Kochen mit HgO zersetzt; nur durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure wird sie, unter Entwicklung von CO und CO_2, zerstört.

Wir können den Verlauf der Reaktion folgendermaßen zerlegt vorstellen: Zunächst wird der Komplex durch die Schwefelsäure zersetzt in Cobaltiion und Blausäure. Da das Cobaltiion ein sehr starkes Oxydationsmittel ist, oxydiert es sofort einen Teil der Blausäure zu Cyansäure und geht dabei in Cobaltoion über:

$$2\ [Co(CN)_6]''' + 10\ H^{\cdot} + H_2O \rightarrow 2\ Co'' + 11\ HCN + HCNO$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Cyanwasserstoffsäure und die Cyansäure weiter in der Schwefelsäure hydrolysiert nach:

$$HCN + H^{\cdot} + H_2O \rightarrow NH_4^{\cdot} + CO$$
$$HCNO + H^{\cdot} + H_2O \rightarrow NH_4^{\cdot} + CO_2$$

Löslichkeitsverhältnisse. Die Alkali-, Erdalkali-, Ferri- und dreiwertigen Metallsalze sind löslich in Wasser. Die meisten zweiwertigen Schwermetallsalze sind unlöslich in Wasser und Säuren.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure.** Keine Reaktion.
2. **Konzentrierte Schwefelsäure** zersetzt alle Salze der Kobalticyanwasserstoffsäure unter Entwicklung von CO und CO_2 und Bildung von blauem, wasserfreiem Kobaltosulfat.
3. **Silbernitrat** erzeugt eine weiße, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Fällung.
4. **Bleiacetat** erzeugt keine Fällung.
5. **Kobaltnitrat** erzeugt eine rosenrote, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Fällung.
6. **Nickelsulfat** erzeugt eine blaue, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Fällung.
7. **Kupfersulfat** erzeugt eine hellblaue, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak mit blauer Farbe lösliche Fällung.
8. **Thoriumnitrat** erzeugt keine Fällung.
9. **Cadmium-** und **Zinksulfat** erzeugen weiße, in Salpetersäure unlösliche, in Ammoniak lösliche Fällungen.
10. **Ferrosulfat** erzeugt eine weiße, in Salpetersäure unlösliche Fällung.
11. **Ferrichlorid.** Keine Fällung.
12. **Mercurichlorid.** Keine Fällung.
13. **Mercurinitrat** erzeugt eine voluminöse, weiße, in Salpetersäure unlösliche Fällung.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Glühen werden alle Salze der Kobalticyanwasserstoffsäure unter Hinterlassung von Cyanid und Kobaltkarbid zersetzt. Die Alkali- und Erdalkalisalze färben die Boraxperle in der Oxydations- und Reduktionsflamme blau.

Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) = N_3H[1]).

Die Stickstoffwasserstoffsäure entsteht aus Hydrazin und Chlorstickstoff nach:

[1]) Entdeckt von Curtius 1890 (B. **23**, S. 3023).

$$N_2H_4 + NCl_3 \rightarrow N_3H + 3\,HCl$$

Außerdem bildet sie sich in geringer Menge, wenn man salpetrige Säure auf Hydrazin einwirken läßt:

$$N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow N_3H + 2\,H_2O$$

Man bringt festes Hydrazinsulfat in ein kleines Erlenmeyerkölbchen und versetzt nach und nach mit einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrit (die berechnete Menge) unter Eiskühlung, versieht das Kölbchen sofort mit einem Liebigschen Kühler und destilliert. Sobald sich ca. 1 *ccm* des Destillats in dem als Vorlage vorgelegten Reagenzglas angesammelt hat, befestigt man dieses in einem Stativ, stellt eine Flamme dicht vor die Mündung des Glases und erhitzt die Flüssigkeit mit einem zweiten Brenner, wobei der flüchtige Stickstoffwasserstoff entweicht und heftig explodiert.

Nach W. Wislicenus[1]) läßt sich das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure, Natriumazid, leicht herstellen durch Einwirkenlassen von trockenem Stickoxydul (N_2O) auf Natriumamid (NaH_2N) bei 150—250°:

$$N_2O + NaH_2N \rightarrow H_2O + N_3Na$$

Durch Zersetzen des Natriumazids mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Säure erhalten.[2])

Eigenschaften. Die Stickstoffwasserstoffsäure ist eine leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei + 37° C siedet und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Sie gehört zu den schwachen Säuren (Dissazionskonstante $= 10^{-5}$); ihre Alkalisalze reagieren eben noch phenolphtaleinalkalisch. Die stark negative Bildungswärme der Stickstoffwasserstoffsäure erklärt ihren explosionsartigen Zerfall in die Elemente:

$$N_3H\,aq \rightarrow \tfrac{3}{2}N_2 + \tfrac{1}{2}H_2 + aq + 55{\cdot}2\ Cal.$$

Auch die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, die Azide, sind sehr explosiv. Beim Erwärmen und auf Schlag detonieren sie mit großer Brisanz. Besonders gefährlich sind die trockenen Schwermetallazide. Das Bleiazid wird als Initialzünder verwendet. Bringt man eine kleine Menge eines noch feuchten Silberazidniederschlags auf ein Eisenblech und erhitzt durch eine darunter gestellte Flamme, so explodiert er mit solcher Heftigkeit, daß dünne Bleche durchlocht werden.

Anfänger sollten diese Versuche nur unter Leitung eines Assistenten ausführen!

---

[1]) B. **25** (1892), S. 2084.

[2]) Für andere Darstellungsmethoden vergleiche: B. **24** (1891), S. 2546, ferner B. **25** (1892), Ref. S. 736.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Löslichkeitsverhältnisse der Azide sind denjenigen der Chloride sehr ähnlich.

Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure.

1. **Silbernitrat** fällt weißes, dem AgCl sehr ähnliches AgN_3.
2. **Ferrichlorid** gibt wie mit der Rhodanwasserstoffsäure eine intensive Rotfärbung.
3. **Mercuronitrat** fällt weißes unlösliches $Hg_2(N_3)_2$.
4. **Bleiacetat** fällt weißes $Pb(N_3)_2$.
5. **Cuprisalze** geben einen braunen schwer löslichen Niederschlag von $Cu(N_3)_2$.
6. **Thallosulfat** gibt gelbes schwer lösliches $Tl(N_3)$.

Gruppe II.

Silbernitrat erzeugt eine in Salpetersäure lösliche Fällung.
Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

Salpetrige Säure NOOH und HNO_2.

Vorkommen. Die freie salpetrige Säure bildet sich in Spuren bei Gewitterentladungen aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft. Ihre Salze, die Nitrite, entstehen in der Natur aus dem Ammoniak verwesender organischer Stoffe unter der Mitwirkung von Mikroorganismen.

Bildung. Die salpetrige Säure entsteht durch mäßige Reduktion der Salpetersäure in wässeriger Lösung, z. B. durch Einwirkung von Zink auf verdünnte Salpetersäure:

$$NO_3' + Zn + 3\,H^{\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + NOOH + H_2O$$

Diese Reduktion geht indessen leicht weiter zu NO, N_2O, N_2 und schließlich bis zu NH_2OH und NH_3. In alkalischer Lösung werden Nitrite von Zink und Aluminium beim Erhitzen glatt zu NH_3 reduziert.

Beim Erwärmen von konz. Salpetersäure (Dichte 1·3) mit Arsentrioxyd findet eine lebhafte Entwicklung von NO und NO_2 statt.

$$As_2O_3 + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_3AsO_4 + NO + NO_2$$

Unterhalb von 600° vereinigt sich das farblose Stickoxyd NO mit dem Sauerstoff der Luft zu tiefbraun gefärbtem NO_2, das sich bei weiterem Abkühlen bis auf Zimmertemperatur zu heller gefärbtem N_2O_4 polymerisiert.

Andererseits reagiert das NO_2 mit unverändertem NO unter Bildung von Sesquioxyd N_2O_3, dem Anhydrid der salpetrigen Säure:

$$NO_2 + NO \rightleftarrows N_2O_3$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Das N_2O_3 ist als Säureanhydrid gekennzeichnet dadurch, daß es sich rascher in Lauge auflöst als seine Komponenten NO und NO_2[1]).

H. Wieland[2]) stellt sich das N_2O_3 wegen der Farbe als eine Nitrosoverbindung von der Formel $O{=}N-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ vor.

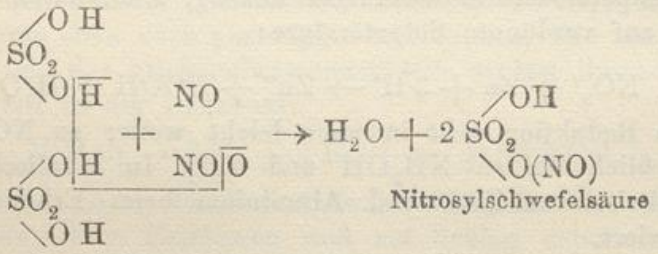
Aus der ganz schwach alkalischen Reaktion der Alkalinitrite in wässeriger Lösung ersieht man, daß die freie salpetrige Säure nur wenig dissoziiert sein kann. Ihre Dissoziationskonstante beträgt $K = 5 \cdot 10^{-4}$.

Unterhalb -20^0 ist das Anhydrid der salpetrigen Säure als einheitliche Verbindung beständig. Es bildet eine blaue Flüssigkeit, die sich in Eiswasser mit blaugrüner Farbe löst. Die so gebildete freie salpetrige Säure zersetzt sich bei steigender Temperatur nach:

$$3\,HNO_2 \rightarrow H^{\cdot} + NO_3' + 2\,NO + H_2O$$[3])

Verschiedene Reaktionen der salpetrigen Säure mit organischen Stoffen sprechen für die Existenz von 2 tautomeren Formen derselben, nämlich HO — NO und $H-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$.

In saurer Lösung ist die salpetrige Säure nur in Form der Nitrosylschwefelsäure beständig. Diese entsteht durch Einleiten von einem Gemenge von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd in konzentrierter Schwefelsäure:



Nitrosylschwefelsäure

Die Nitrosylschwefelsäure besteht aus weißen eisartigen Kristallen, die sich sehr leicht in einem Überschuß von Schwefelsäure auflösen.

Diese Lösung nennt man Nitrose.

Die Nitrosylschwefelsäure kann als gemischtes Anhydrid der salpetrigen und Schwefelsäure aufgefaßt werden: Läßt man die Nitrose in Wasser fließen, so bildet sich Schwefelsäure und salpetrige Säure:

---

[1]) Vgl. M. Le Blanc, Z. elektroch. **12**, 541 (1906); F. Förster und M. Koch, Z. angew. Ch. **21**, 2161, 2209 (1908); F. Förster und J. Blick, ibid. **23**, 2017 (1910); O. Baudisch und G. Klinger, B. **45**, 3231 (1912).

[2]) H. Wieland, B. **54**, 1782 (1921).

[3]) F. Förster und M. Koch loc. cit.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$SO_2\begin{matrix}OH\\O(NO)\end{matrix} + HOH \rightarrow HNO_2 + SO_2(OH)_2$$

Die Nitrite sind im Gegensatz zur freien salpetrigen Säure beständig. Aus Alkalinitraten entstehen die entsprechenden Nitrite bei mäßigem Erhitzen nach:

$$2\,NaNO_3 \rightarrow 2\,NaNO_2 + O_2$$

Um reinste Alkalinitrite herzustellen, zersetzt man das wenig lösliche Silbernitrit mit Alkalichloriden in wässeriger Lösung.

Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Nitrite sind leicht in Wasser löslich. Schwer lösliche Nitrite entstehen mit großen organischen Stickstoffbasen, z. B. mit Nitron und mit α-Dinaphto-dimethylamin (s. Salpetersäure). Bekannt sind ferner schwer lösliche komplexe Nitrite, in denen das Nitrition sich am Aufbau des Anions beteiligt: $K_3Co(NO_2)_6$, ferner $K_3Rh(NO_2)_6$. Viele derartige komplexe Nitrite sind wasserlöslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumnitrit.

Die salpetrige Säure wird besser durch Farbreaktionen, die auf Oxydation und Reduktion beruhen, nachgewiesen, als durch Fällungen.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** zersetzt alle Nitrite in der Kälte unter Entwicklung von braunen Dämpfen:

a) $$3\,NO_2' + 3\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,NOOH \rightarrow H^{\cdot} + NO_3' + 2\,NO + H_2O$$

b) $$NO + O\ (\text{Luft}) \rightarrow NO_2\ \text{braune Dämpfe}$$

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** reagiert genau wie die verdünnte Schwefelsäure, nur viel stürmischer.

3. **Silbernitrat** fällt aus Nitritlösungen Silbernitrit in Form von feinen Kristallnadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind (300 Teile Wasser lösen 1 Teil Silbernitrit bei gewöhnlicher Temperatur). In siedendem Wasser ist das Silbernitrit bedeutend löslicher; ebenso löst es sich im Überschuß von Alkalinitrit.

4. **Kobaltsalze** erzeugen mit überschüssigem Kaliumnitrit und Essigsäure eine gelbe kristallinische Fällung von Kaliumkobaltinitrit (vgl. Seite 178).

5. **Indigolösung** wird durch salpetrige Säure (Nitrit und Mineralsäure) in der Wärme entfärbt, indem der Indigo zu Isatin oxydiert wird (s. S. 296).

6. **Jodwasserstoff** wird durch salpetrige Säure oxydiert unter Abscheidung von Jod

$$2\,J' + 2\,H^{\cdot} + 2\,HNO_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,NO + J_2$$

Versetzt man daher eine Jodkaliumlösung mit einem Nitrit und säuert mit Mineralsäure oder Essigsäure an, so färbt sich die Lösung gelb infolge der Ausscheidung von Jod, welches durch Ausschütteln mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff u. dgl. oder durch Blaufärbung von Stärkelösung nachgewiesen werden kann.

Diese äußerst empfindliche Reaktion ist indessen nicht charakteristisch. Viele andere Oxydationsmittel wirken ebenso. So stören Ferrisalze den Nachweis, da sie ebenfalls die Jodausscheidung bewirken. Versetzt man aber die Lösung mit einem Überschuß von Natriumphosphat, so wird die oxydierende Wirkung des Ferriions durch Komplexbildung aufgehoben, so daß nun mit der Jodreaktion noch Bruchteile eines *mg* salpetriger Säure neben einem großen Überschuß von Ferriion nachgewiesen werden können[1]).

7. Ferrosalze reduzieren Nitrite in schwach saurer Lösung zu Stickoxyd, welches mit dem überschüssigen Ferrosalz intensiv braune Additionsverbindungen $(FeSO_4)_x(NO)_y$ bildet, die für den Nachweis der salpetrigen Säure charakteristisch sind.

Zur Ausführung der Reaktion bereitet man sich eine konzentrierte Ferrosulfatlösung, säuert schwach an und überschichtet sorgfältig mit der zu prüfenden Nitritlösung, wobei an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten die dunkelbraune Färbung zum Vorschein kommt (Unterschied von Salpetersäure).

Die Salpetersäure gibt die Reaktion nur auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure.

8. Kaliumpermanganat wird in der Wärme (ca. 40° C) von salpetriger Säure in saurer Lösung entfärbt, wobei die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert wird:

$$2\,MnO_4' + 5\,NO_2' + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 5\,NO_3' + 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 3\,H_2O$$

9. Natriumazid zersetzt bei Gegenwart von Essigsäure die salpetrige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxydul:

$$N_3H + HNO_2 \rightarrow N_2 + N_2O + H_2O$$

Die Probe wird so ausgeführt, daß man eine neutrale oder schwach alkalische Nitritlösung mit einem Überschuß an Natriumazid versetzt und mit Essigsäure schwach ansäuert, wobei die salpetrige Säure quantitativ zerstört wird.

10. Ammoniumsulfat zerstört beim Kochen das Nitrition unter Entwicklung von Stickstoff:

$$NO_2' + NH_4^{\cdot} \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$$

[1]) Im selben Sinne wie Phosphat wirkt auch Fluorid.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Durch hydrolytische Spaltung des Nitrits entstehen hierbei kleine Mengen von freier salpetriger Säure, die nun spurenweise zerfällt unter Bildung von Salpetersäure, wie unter 1. angegeben.

11. Bildung von Azofarbstoffen. Die salpetrige Säure reagiert in der Kälte mit aromatischen Aminen besonders leicht in mineralsaurer Lösung unter Bildung von Diazoniumsalzen. Diese erweisen sich als besonders reaktionsfähig und verbinden sich leicht sowohl in schwach saurer, wie in alkalischer Lösung mit aromatischen Aminen und Phenolen zu Azokörpern, die besonders intensiv gefärbt sind, wenn sie bestimmte farbtragende (chromophore) Gruppen enthalten.

Die Reaktion läßt sich so formulieren:

Diazotierung

$$1)\ \underset{\text{primäres Amin}}{Ar_1NH_2} + HONO + H^{\cdot} \rightarrow \underset{\text{Diazoniumion}}{Ar_1 \cdot N{=}N^{\cdot}} + 2\,H_2O$$

Kupplung

$$2)\ \underset{\text{Diazoniumion}}{Ar_1 \cdot N{=}N^{\cdot}} + Ar_2NH_2 \rightarrow \underset{\text{Azokörper}}{Ar_1 \cdot N{=}N \cdot Ar_2NH_2} + H^{\cdot}$$

Ar_1 und Ar_2 stellen Arylreste dar.

Die Bildung solcher Azofarbstoffe stellt eine äußerst empfindliche und charakteristische Reaktion für die salpetrige Säure dar und eignet sich daher speziell für den Nachweis derselben im Trinkwasser.

A) **m-Phenylendiamin** in schwefelsaurer Lösung liefert eine gelbbraune Färbung[1]) durch folgende Reaktionen (Diazotierung):

$$a)\ C_6H_4(NH_2)_2 + HONO + H^{\cdot} \rightarrow \underset{\text{Diazoniumion}}{H_2NC_6H_4 \cdot N{=}N^{\cdot}} + 2\,H_2O$$

Das Diazoniumsalz kann nun mit einem noch nicht diazotierten m-Phenylendiamin zusammentreten (Kupplung):

$$H_2NC_6H_4 \cdot N{=}N^{\cdot} + C_6H_4(NH_2)_2 \rightarrow$$
$$\underset{\text{Azofarbstoff}}{H_2NC_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_3(NH_2)_2} + H^{\cdot}$$

Auch die zweite Aminogruppe des m-Phenylendiamins kann diazotiert werden (besonders leicht in saurer Lösung):

$$b')\quad H_2NC_6H_4 \cdot N{=}N^{\cdot} + HONO + H^{\cdot} \rightarrow$$
$$^{\cdot}N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N^{\cdot} + 2\,H_2O$$

und kuppelt dann mit zwei unveränderten Molekülen von m-Phenylendiamin:

[1]) P. Grieß, B. 11, 624 (1878).

$$c) \quad {}^{+}N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N^{+} + 2\,C_6H_4(NH_2)_2 \rightarrow$$
$$(H_2N)_2C_6H_3 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \quad N{=}N \cdot C_6H_3(NH_2)_2 + 2\,H^{+}$$
Azofarbstoff

Die Mischung der beiden Azofarbstoffe *c* und *b* stellt das Bismarckbraun dar.

Als Reagens verwendet man eine frisch bereitete, schwach schwefelsaure Lösung von 0·5 *g* reinem m-Phenylendiamin in 100 *ccm* Wasser.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist $3 \cdot 10^{-8}$.

B) **α-Naphtylamin-Sulfanilsäure** gibt mit der salpetrigen Säure einen roten Azofarbstoff.[1])

Das Reagens wird wie folgt bereitet und am besten gemischt aufbewahrt:

1. Man löst 0·5 *g* Sulfanilsäure in 150 *ccm* verdünnter Essigsäure.

2. Man kocht 0·2 *g* festes α-Naphthylamin mit 20 *ccm* Wasser, gießt die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab, versetzt sie mit 150 *ccm* verdünnter Essigsäure und gießt dann beide Lösungen zusammen.

Nach Reckleben, Lockemann und Eckardt[2]) färbt sich das Reagens am Lichte rötlich und wird durch Zinkstaub nicht wieder entfärbt, dagegen hält sich die Lösung im Dunkeln, sogar in unvollständig gefüllten Flaschen monatelang vollkommen klar und farblos.

Ausführung der Probe. Zirka 50 *ccm* des zu prüfenden Wassers versetzt man mit 2 *ccm* des obigen Reagens, rührt um und läßt 5—10 Minuten stehen, wobei die geringsten Spuren salpetriger Säure sich durch deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit zu erkennen geben.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist 10^{-9}.

C) **β-Naphtol-Natriumnaphtionat.**[3]) Naphtylaminsulfosäure mit salpetriger Säure diazotiert und dann alkalisch mit β-Naphtol gekuppelt, gibt einen roten Azofarbstoff.

Man verfährt dabei wie folgt:

1) 2 *gr* 1·4-naphtylaminsulfosaures Natrium und
1 *gr* β-Naphtol werden in 100 *ccm* Wasser gelöst, gut durchgeschüttelt und nach dem Abfiltrieren in einer braunen Flasche aufbewahrt.

2) Ausführung der Probe: 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung wird mit 10 Tropfen des obigen Naphtolreagens und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und umgeschüttelt. Nach der

---

[1]) P. Grieß, B. 12, 427 (1879), M. L. v. Ilosvay, Bull. chim. [3] 2, 347 (1889), G. Lunge Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 666.

[2]) Z. f. anal. Chem. 46, 684 (1907).

[3]) Vgl. E. Riegler, Z. f. anal. Chem. 35, 677 (1886); ebenda 36, 306, 377, 665 (1897).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

vorsichtigen Überschichtung dieser Lösung mit etwa 20 Tropfen Ammoniak tritt an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein roter Ring auf und beim Umschütteln erscheint die ganze Flüssigkeit rosa bis rot. Da die verdünnten Lösungen des Reagens veilchenblau fluoreszieren, muß man die Farbe in durchfallendem Lichte beobachten. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist nach Riegler 10^{-8}.

12. Diphenylamin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wird durch salpetrige Säure intensiv blau gefärbt. Salpetersäure und andere oxydierende Substanzen wie Selensäure, Chlorsäure, Ferrichlorid etc. geben dieselbe Reaktion (vgl. Salpetersäure).

13. Brucin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gibt nach G. Lunge und A. Lwoff,[1]) keine Rotfärbung mit Nitrose

Trockenes, mehrmals umkristallisiertes Silbernitrit mit einem Silbergehalt von 70·05% (Theorie = 70·09) gab, mit Brucinreagens in Kohlensäureatmosphäre übergossen, eine schwache, aber immerhin deutliche Salpetersäurereaktion, weil das Silbernitrit jedenfalls noch meßbare Spuren Silbernitrat enthielt. Als aber 15 *mg* desselben Silbernitrits in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge NaCl versetzt und auf ein Liter verdünnt wurden, entstand eine Natriumnitritlösung, wovon 1 *ccm* tropfenweise, unter beständigem Umrühren zu ca. 4 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure gesetzt, eine Nitrose lieferte, welche mit einem Tropfen Brucinreagens keine Spur von Rotfärbung zeigte. Setzte man aber dieser Lösung eine Spur Salpetersäure zu, so trat deutliche Rotfärbung ein.

Das Brucin ist also, bei Gegenwart von salpetriger Säure, ein Reagens auf Salpetersäure.

Über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Hydrazin vgl. S. 80, zu Hydroxylamin vgl. S. 76 und zu Harnstoff vgl. S. 406.

Schwefelwasserstoffsäure H_2S.

Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff findet sich in den Exhalationen von Vulkanen und in vielen Mineralquellen (Schwefelwässer). Er entsteht bei der Fäulnis[2]) von schwefelhaltigen organischen Substanzen und bei der Hydrolyse von schwefelhaltigen Eiweißkörpern.

Im Laboratorium stellt man ihn her durch Zersetzen von Sulfiden (meistens Schwefeleisen, wegen seiner Billigkeit und Beständigkeit) mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure.

[1]) Z. f. angew. Chem. **1894**, 345.

[2]) Über die Reduktion von Sulfaten zu Schwefelwasserstoff durch Schwefelbakterien vgl. B. M. Düggeli, Die Schwefelbakterien. Neujahrsblatt der Naturf.-Ges., Zürich (1919).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas. Es ist löslich in Wasser: 1 Volum Wasser löst sein zwei- bis dreifaches Volumen Schwefelwasserstoff, eine gesättigte Schwefelwasserstofflösung (bei 25° C) ist etwa 0·1 molar, an H_2S, während sie bei 90° C noch zirka 0·01 molar ist.

Bei längerem Stehen wird der Schwefelwasserstoff durch den Luftsauerstoff oxydiert, wobei Schwefel abgeschieden wird, der die Lösung trübt:

$$2\,H_2S + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + S_2$$

Schwefelwasserstoff brennt an der Luft mit bläulicher Flamme, wobei Wasser und Schwefeldioxyd entsteht:

$$2\,H_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,SO_2$$

Die Schwefelwasserstoffsäure ist eine sehr schwache, zweibasische Säure. Sie dissoziiert nach:

$$H_2S \rightleftarrows HS' + H^{\cdot}; \quad K_1 = 5{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$$

und nur sehr wenig nach:

$$HS' \rightleftarrows S'' + H^{\cdot}; \quad K_2 = 2{\cdot}10^{-15}$$

Die Schwefelwasserstoffsäure ist also etwas schwächer als die Kohlensäure.

Die löslichen Sulfide sind in wässeriger Lösung weitgehend elektrolytisch dissoziiert. Das primär gebildete Sulfidion S'' ist in mäßig alkalischer Lösung nicht beständig, sondern reagiert mit Wasser hydrolytisch unter Bildung folgender Gleichgewichte:

$$S'' + H_2O \rightleftarrows HS' + OH'$$

und

$$HS' + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH'$$

In Schwefelammonium können wir entsprechend diesen Gleichgewichten als charakteristisches Ion HS' annehmen, in Alkalisulfidlösungen $HS' + OH'$. Erst in ganz stark alkalischer Lösung wird merklich das Ion S'' gebildet.

Löslichkeitsverhältnisse der Sulfide. Die Sulfide der Alkalien sind leicht löslich. Die wichtigsten schwer löslichen Sulfide bilden die Schwermetallkationen. Viele derselben, besonders die dunkel gefärbten Sulfide der Eisen- und Platinmetalle zeigen ausgesprochene Alterungserscheinungen, d. h. das gefällte Sulfid vermindert seine Löslichkeit beim Stehen auf Grund von Polymerisationsvorgängen. Je nach der Bildungsweise der Sulfide ist daher ihre Löslichkeit außerordentlich verschieden. In wässeriger Lösung werden die schwerst löslichen Sulfide von den positivsten Schwermetallen gebildet. Durch oxydative Behandlung, z. B. mit Königswasser, werden alle Sulfide gelöst.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** zersetzt die wasserlöslichen und auch viele wasserunlösliche Sulfide unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** zersetzt alle Sulfide in der Wärme unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel:

$$Na_2S + 2\ H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O + SO_2 + S$$

Aber auch der Schwefel geht durch längeres Erhitzen mit der Schwefelsäure schließlich ganz in Schwefeldioxyd über:

$$2\ H_2SO_4 + S \rightarrow 2\ H_2O + 3\ SO_2$$

3. **Silbernitrat** erzeugt eine schwarze Fällung von Schwefelsilber:

$$2\ Ag^{\cdot} + HS' \longrightarrow Ag_2S + H^{\cdot}$$

In verdünnter, kalter Salpetersäure löst sich das Schwefelsilber nicht, wohl aber beim Kochen.

4. **Bariumchlorid** erzeugt keine Fällung.

5. **Bleisalze** erzeugen eine schwarze Fällung von Bleisulfid. Aus schwer löslichen Sulfiden wird der Schwefelwasserstoff mit verdünnter Salzsäure beim Erhitzen freigesetzt, wenn man zugleich mit einem unedlen Metall (Zn, Cd oder Sn, am besten in Form eines groben Pulvers) das Schwermetallion des Sulfids reduziert.

So wird z. B. beim Erhitzen von Zinnober (HgS) in verdünnter Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinkgries der Schwefelwasserstoff leicht in Freiheit gesetzt, während das Quecksilber zu Metall reduziert wird. Man prüft die entweichenden Dämpfe mit Bleiacetatpapier.

Wird die Zersetzung mit Schwefelsäure ausgeführt, so muß die Konzentration unter 4 n bleiben, weil sonst durch das vorhandene Zink kleine Mengen Schwefelwasserstoff aus der Schwefelsäure gebildet werden.

6. **Nitroprussidnatrium** $[Fe(CN)_5NO]\,Na_2 \cdot 2\ H_2O$ wird durch Alkali- und Ammonsulfid intensiv violett gefärbt. Wirksam hiebei sind die Ionen HS', während freier Schwefelwasserstoff die Färbung nicht gibt. Diese Reaktion ist weniger empfindlich als die Bildung von Bleisulfid.

7. **Methylenblau.** Diese von Emil Fischer[1]) empfohlene Reaktion ist die empfindlichste aller Schwefelwasserstoffreaktionen. Sie eignet sich vorzüglich, um Spuren von Schwefelwasserstoff in Mineralwässern nachzuweisen, wenn alle anderen Reaktionen versagen.

[1]) B. 16, 2234 (1886).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die auf Schwefelwasserstoff zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit $^1/_{10}$ ihres Volums an konzentrierter Salzsäure, fügt eine schwache Messerspitze voll Dimethylparaphenylendiaminsulfat ($NH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$, SO_4H_2) hinzu, rührt um bis zur Lösung und setzt dann 1 bis 2 Tropfen einer verdünnten Ferrichloridlösung zu.[1])

Bei Anwesenheit von nur 0·0182 *mg* Schwefelwasserstoff im Liter konnte nach halbstündigem Stehen die Blaufärbung deutlich wahrgenommen werden, während Bleisalze und Nitroprussidnatrium keine Reaktion gaben.

Ist zu wenig Salzsäure zugegen, so entsteht eine Rotfärbung, welche durch Dimethylphenylendiamin in schwach saurer Lösung auf Zusatz von Ferrichlorid hervorgerufen wird. Bei Gegenwart von viel Salzsäure entsteht die Rotfärbung nicht.

8. **Oxydationsmittel** wie Halogene, Salpetersäure, Chromate, Permanganate, Ferrisalze u. a. m. zersetzen den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.

Um in unlöslichen Sulfiden den Schwefel nachzuweisen, schmilzt man sie mit etwas Ätznatron (auf einem Porzellantiegeldeckel), wobei man lösliches Natriumsulfid erhält:

$$NiS + 2\,NaOH \rightarrow H_2O + NiO + Na_2S$$

Nebenbei bildet sich stets Sulfat, aber es entsteht immer so viel Alkalisulfid, daß man mit dem wässerigen Auszug der Schmelze alle obigen Reaktionen ausführen kann.

9. **Metallisches Silber** wird sowohl durch freien Schwefelwasserstoff als auch durch lösliche Sulfide geschwärzt (Heparreaktion):

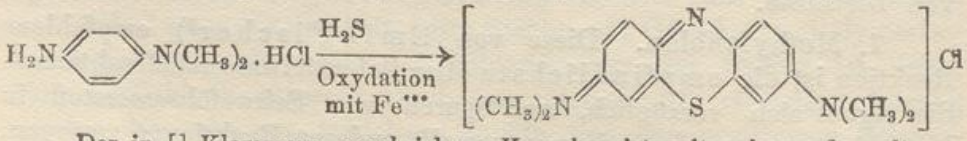
$$2\,Ag + H_2S + O\,(Luft) \rightarrow H_2O + Ag_2S$$
$$2\,Ag + HS' + OH' + O\,(Luft) \rightarrow 2\,OH' + Ag_2S$$

Fehlt Sauerstoff oder Wasser, so findet keine Sulfidbildung statt. Ein Silberblech, das 14 Stunden in einem schwefelwasserstoffhaltigen Säuerling hängen blieb, war vollkommen blank und zeigte nicht einmal die Spur einer Bräunung; dagegen lief dasselbe nach kurzem Verweilen an der Luft braun an.

Vollkommen trockener Schwefelwasserstoff wirkt auch bei

---

[1]) Die Bildung des Methylenblaus erfolgt nach der Gleichung:



Der in [] Klammern geschriebene Komplex ist mit seinem doppelt gebundenen Methylstickstoff ein positives Kation gegenüber dem außer der Klammer stehenden negativen Chlorion.

Gegenwart von trockenem Sauerstoff bei gewöhnlichen Temperaturen nur langsam auf Silber ein, momentan dagegen, wenn eine Spur Wasser zugegen ist.

Verhalten der Sulfide beim Erhitzen.

Die meisten Sulfide bleiben, wenn sie bei Luftabschluß erhitzt werden, unverändert; Arsen- und Quecksilbersulfid sublimieren.

Die Polysulfide spalten Schwefel ab, der sublimiert. Platin- und Goldsulfid spalten Schwefel ab und hinterlassen Metall. Bei Luftzutritt erhitzt, entwickeln alle Sulfide Schwefeldioxyd, leicht am Geruch zu erkennen.

Der Nachweis von Schwefel in Nichtelektrolyten geschieht meistens durch Erhitzen der Substanz im Glasrohr mit metallischem Natrium (vgl. Seite 295) und Prüfen des wässerigen Auszugs der Schmelze mittels Nitroprussidnatrium (vgl. Seite 341) oder man säuert den Glührückstand mit verdünnter Salzsäure an und prüft das entweichende Gas mittels Bleiacetatpapier auf Schwefelwasserstoff.

Sehr sicher ist folgender Nachweis des Schwefels. Man führt denselben in Schwefelsäure über, deren Anwesenheit man mittels Bariumchlorid in saurer Lösung konstatiert. Die Überführung des Schwefels in Schwefelsäure geschieht am sichersten nach der Methode von Carius durch Erhitzen der Probe mit konzentrierter Salpetersäure unter Druck im Rohr oder aber, bei schwerflüchtigen, schwefelarmen Substanzen, durch Schmelzen mit Natriumperoxyd im Nickeltiegel. Da aber häufig diese Oxydation explosionsartig erfolgt, so wendet man das Natriumperoxyd nicht in reinem Zustand an, sondern vermischt mit Natrium-Kaliumkarbonat, wodurch die Verbrennung weniger heftig, aber doch vollständig vor sich geht. Man mischt 1 Teil der Substanz (0·1—5 *g* je nach dem Schwefelgehalt) mit 10 Teilen Natrium-Kaliumkarbonat und 3 Teilen Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel, der von einer durchlochten, schiefgestellten Asbestscheibe[1]) getragen wird und schmilzt 5—10 Minuten. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und prüft mit Bariumchlorid auf Schwefelsäure.

Schwefel S. At.-Gew. = 32·06.

	Dichte	Atomvolumen	Schmelzpunkt	Siedepunkt
rhombisch	2·07	15·3	112·8°	444°
monoklin	1·96	16·3	119°	444°
amorph	1·92	16·3	—	444°

[1]) Um die schwefelhaltigen Flammengase fernzuhalten.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Ordnungszahl 16; Umwandlungspunkt $S_{rhomb.}/S_{monokl.}$ 95°;
Wertigkeit 2, 4, 6; Normalpotential $S_{fest}/S'' =$ ca. $-0{\cdot}55$.

Vorkommen. Wird im freien Zustand aus vulkanischen Exhalationen abgeschieden, ebenso findet man ihn in der Nähe von Schwefelquellen als Oxydationsprodukt des Schwefelwasserstoffs. In der Hauptmenge findet er sich in der Natur gebunden als Sulfat und Sulfid.

Der kristallisierte Schwefel zeigt einen Umwandlungspunkt: bis zu 95° ist die rhombische Modifikation stabil, über dieser Temperatur die monokline. Während die kristallisierten Formen des Schwefels in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich sind (ca. 30 *g* Schwefel in 100 *g* der gesättigten Lösung), ist der amorphe Schwefel infolge Polymerisation in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die im Handel vorkommenden Schwefelblumen bestehen aus einem Gemisch von kristallinem und amorphem Schwefel, und sind daher in Schwefelkohlenstoff nur teilweise löslich.

Häufig wird im Gang der Analyse durch Oxydation von Schwefelwasserstoff der Schwefel in fein verteiltem Zustand als weiße Schwefelmilch erhalten: durch Zersetzung des Thiosulfat erhält man Schwefelmilch von gelber Farbe. Aus solchen hoch dispersen Lösungen kann der Schwefel nicht mit Schwefelkohlenstoff extrahiert werden; oft kann er durch Zusatz von Salzen, oder durch Kochen ausgesalzt werden, die vollständige Koagulation tritt aber meist erst beim Eindampfen ein.

Durch Kochen mit Königswasser oxydiert sich aller Schwefel langsam zu Sulfat.

An der Luft verbrennt der Schwefel mit blauer Flamme zu SO_2, das vierwertig positiven Schwefel enthält. In Gegenwart von Katalysatoren (Fe_2O_3, Pt etc.) geht die Oxydation leicht weiter bis zur sechswertig positiven Stufe, die im SO_3 erreicht ist.

Mit Metallen reagiert der Schwefel zum Teil sehr energisch beim Erhitzen unter Bildung von Sulfiden. Auch der Schwefelwasserstoff bildet sich leicht aus Wasserstoffgas und Schwefeldampf bei gelindem Erhitzen. Der Sulfidschwefel ist zweifach negativ.

Während Alkalisulfite beim Glühen in Sulfid und Sulfat zerfallen:

$$4\,Na_2SO_3 \rightarrow 3\,Na_2SO_4 + Na_2S$$

sind andererseits die Sauerstoffsäuren des Schwefels neben Schwefelwasserstoff nicht beständig. Schwefelwasserstoff wird von konzentrierter Schwefelsäure zu Schwefel und Dioxyd oxydiert:

$$H_2SO_4 \text{ konz.} + H_2S \rightarrow 2\,H_2O + SO_2 + S^1)$$

[1]) Schwefelwasserstoffgas darf also nicht mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden.

Sowie das Schwefeldioxyd feucht wird, reagiert es weiter mit Schwefelwasserstoff nach:

$$H_2SO_3 + 2\,H_2S \rightarrow 3\,H_2O + 3\,S$$

In Wasser ist der Schwefel unlöslich, dagegen löst er sich in heißem Alkalihydroxyd unter Bildung von Thiosulfat und Sulfid:

$$5\,OH' + 3\,S \rightarrow S_2O_3'' + 2\,HS' + OH' + H_2O$$

In Alkalisulfiden löst sich der Schwefel in der Wärme unter Bildung von Polysulfiden:

$$HS' + S \rightarrow HS_2'$$
$$\text{oder } HS' + 4\,S \rightarrow HS_5'$$

Es entstehen je nach den Bedingungen gelb gefärbte Polysulfide von verschiedenem Schwefelgehalt. Die höheren Sulfide zersetzen sich beim Stehen wieder, unter Abscheidung von Schwefel. Analog zu den Verhältnissen bei den Sulfiden (siehe S. 340) wollen wir die charakteristischen Ionen für Ammondisulfid HS_2' und für Natriumdisulfid $HS_2' + OH'$ annehmen. Das Ion S_2'' ist nur in stark alkalischer Lösung anzunehmen.

Die diesen Salzen zugrunde liegenden Säuren sind:

Hydrodisulfid H_2S_2 bewegliche blaßgelbe Flüssigkeit, siedet bei 75°, spezifisches Gewicht 1·37. Wird hergestellt aus Polysulfid mit großem HCl-Überschuß. Daneben entsteht das Hydrotrisulfid, H_2S_3, Schmelzpunkt — 53°. Durch Erwärmen, Licht oder Spuren Alkali erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von amorphem Schwefel und Bildung von Schwefelwasserstoff.

Auch in Alkalisulfiten ist der Schwefel unter Bildung von Thiosulfat löslich:

$$SO_3'' + S \rightarrow S_2O_3''$$

Essigsäure CH_3COOH.

Die Essigsäure findet sich in manchen Pflanzensäften, teils frei, teils als Kalium- oder Calciumsalz.

Sie entsteht durch trockene Destillation von Holz und durch Oxydation von Alkohol.

Die wasserfreie Essigsäure (auch Eisessig genannt) erstarrt unterhalb + 16·5° C zu farblosen glänzenden Blättchen. Sie riecht stechend, ähnlich dem Schwefeldioxyd, und ist mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Siedepunkt = 118° C.

Die Essigsäure ist eine schwache einbasische Säure; ihre Dissoziationskonstante beträgt bei 18° C $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$; ihre Alkalisalze

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

reagieren eben phenolphtaleinalkalisch. Die meisten ihrer Salze, Acetate genannt, sind in Wasser löslich. Schwer löslich in Wasser ist das Silbersalz.

Die wichtigsten Salze des Handels sind das Natriumacetat und das Bleiacetat (Bleizucker) $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\,H_2O$.

Das neutrale Bleiacetat löst Bleioxyd unter Bildung von basischen Salzen:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + PbO + H_2O \rightarrow 2\,Pb\begin{matrix}-OH\\-C_2H_3O_2\end{matrix}$$ (einfach basisches Salz)

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2\,PbO \rightarrow \begin{matrix}C_2H_3O_2-Pb-O\\C_2H_3O_2-Pb-O\end{matrix}\!\!>\!Pb$$ [1])

(zweifach basisches Salz)

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumacetat:

1. **Verdünnte Schwefelsäure** setzt die Essigsäure aus ihren Salzen frei; sie verflüchtigt sich leicht und wird am Geruch erkannt.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** setzt die Essigsäure ebenfalls in Freiheit. Fügt man gleichzeitig etwas Alkohol hinzu und erwärmt, so bildet sich Essigäther:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3-COOH} + \underset{\text{Alkohol}}{HOC_2H_5} \rightleftarrows H_2O + \underset{\text{Essigester}}{CH_3-COO(C_2H_5)}$$

leicht an dem angenehmen, obstartigen Geruch zu erkennen.

3. **Silbernitrat** erzeugt in mäßig konzentrierten Acetatlösungen eine weiße kristallinische Fällung von Silberacetat. (100 Teile Wasser bei 20° C lösen 1·04 Teile und bei 80° C 2·52 Teile Silberacetat.)

4. **Ferrichlorid** färbt neutrale Acetatlösungen intensiv rotbraun durch Bildung des komplexen Hexaaceto-triferri-kations $\left[Fe_3\begin{matrix}(C_2H_3O_2)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]^{\cdot}$ [2]). Durch Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich alles Eisen als basisches Acetat ab (vgl. S. 142).

---

[1]) Die löslichen basischen Bleiacetate, ebenso das neutrale Bleiacetat, werden aus ihren wässerigen Lösungen durch Kohlensäure als Karbonat gefällt und daher kommt es, daß man, beim Lösen dieser Salze in destilliertem Wasser, fast immer trübe Lösungen erhält, weil das destillierte Wasser sehr häufig kohlensäurehaltig ist. Fügt man einige Tropfen Essigsäure zu der trüben Lösung, so löst sich der Niederschlag sofort auf und die Lösung wird klar.

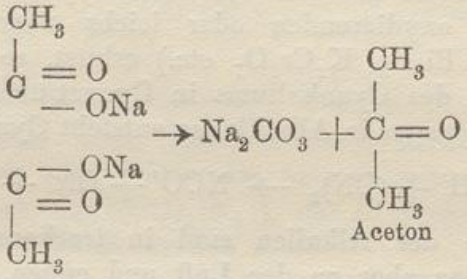
[2]) Vgl. R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen. Stuttgart 1924, S. 395.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Acetate werden beim Glühen zersetzt, unter Hinterlassung von Karbonat, Oxyd oder Metall und Kohlenstoff und Entwicklung von brennbaren Dämpfen und Gasen.

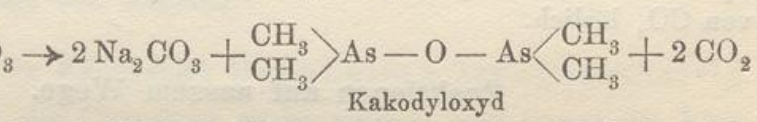
Alkaliacetate zerfallen in Karbonat und Aceton:



Über den Nachweis des Acetons siehe L. Rosenthaler. Der Nachweis organischer Verbindungen. Stuttgart 1923, S. 161.

Die Acetate der Erden und alkalischen Erden hinterlassen stets Oxyd, die Acetate der edlen Metalle Metall.

Kakodylreaktion. Erhitzt man ein trockenes Acetat (am besten ein Alkaliacetat) mit Arsentrioxyd, so entsteht ein höchst widrig riechendes Gas, das Kakodyloxyd:



Trotz der Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sie doch nicht zuverlässig, weil andere organische Säuren, wie Butter- und Valeriansäure, ähnliche Reaktionen geben.

Cyansäure HOCN, HNCO.[1])

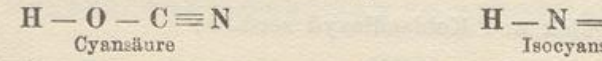
Diese höchst unbeständige Säure erhält man durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure $(HCNO)_3$ als farblose, äußerst stechend riechende Flüssigkeit, die in wässeriger Lösung sofort in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:

$$HOCN + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3$$ [2])

und diese vereinigen sich unter Bildung von Monoammoniumkarbonat:

---

[1]) Für die Cyansäure kommen folgende zwei Formeln in Betracht:



Jede der beiden Formeln vermag einen Teil der Umsetzungen der Cyansäure zu erklären. Wahrscheinlich besteht die flüssige Cyansäure aus einem Gemisch der beiden Isomeren.

[2]) Zunächst addiert die Cyansäure Wasser und geht über in die sehr unbeständige Carbaminsäure:

$$CO_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)HCO_3$$

Die Salze der Cyansäure, die Cyanate, sind viel beständiger und werden durch Oxydation der Cyanide erhalten.

Durch bloßes Schmelzen von Cyankalium an der Luft entstehen schon meßbare Mengen von Kaliumcyanat. Wird aber das Cyankalium mit oxydierenden oder leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen (PbO, Bi_2O_3, $K_2Cr_2O_7$ etc.) erhitzt, so gelingt es leicht, die Gesamtmenge des Cyankaliums in Cyanat überzuführen. Durch Einleiten von Dicyangas in Alkalilauge entsteht Cyanat neben Cyanid:

$$2\,OH' + (CN)_2 \rightarrow NCO' + CN' + H_2O$$

Die Cyanate der Alkalien sind in trockenem Zustand recht beständig, zerfließen aber an der Luft und gehen, unter Mitwirkung des Wassers, allmählich in Monoalkalikarbonat und Ammoniak über:

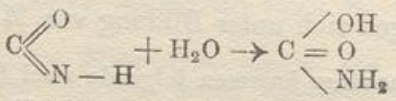
$$KOCN + 2\,H_2O \rightarrow KHCO_3 + NH_3$$

Löslichkeitsverhältnisse der Cyanate. Die Cyanate der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser. Unlöslich in Wasser sind Silber-, Merkuro-, Blei- und Kupfercyanate. In Salpetersäure sind alle Cyanate unter Entwicklung von CO_2 löslich.

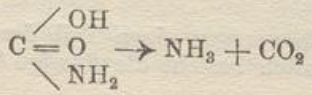
Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine frisch bereitete kalte Lösung von Kaliumcyanat.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** setzt die Cyansäure sofort in Freiheit; diese zerfällt aber, wie oben angegeben, sofort in Kohlensäure und Ammoniak. Es findet daher eine starke Kohlendioxydentwicklung statt. Das entweichende Kohlendioxyd reißt stets kleine Mengen unzersetzter Cyansäure mit sich, erkennbar an dem äußerst stechenden Geruch. Nach der Zersetzung enthält die Lösung Ammonsulfat, erkennbar daran, daß sich beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak entwickelt.



die sofort in Ammoniak und Kohlendioxyd zerfällt:



Ganz anders verhält sich die isomere Knallsäure ($C{=}N{-}OH$), die in Hydroxylamin und in Ameisensäure zerfällt: $C{=}NOH + 2\,H_2O \rightarrow CO_2H_2 + NH_2OH$.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** verhält sich ähnlich.

3. **Silbernitrat** erzeugt eine weiße käsige Fällung von Silbercyanat:

$$NCO' + Ag^{\cdot} \rightarrow AgNCO$$

löslich in Ammoniak und Salpetersäure (Unterschied von Cyansilber).

4. **Bariumchlorid** erzeugt keine Fällung.

5. **Kobaltacetat** wird durch Kaliumcyanatlösungen lasurblau gefärbt. Es bildet sich hiebei das von Blomstrand entdeckte Kobaltokaliumcyanat $[Co(NCO)_4]K_2$ [1]), das in dunkelazurblauen tetragonalen Kristallen erhalten werden kann.

Die blaue Verbindung löst sich leicht in Wasser mit blauer Farbe. Bei Anwendung von viel Wasser verschwindet die blaue Farbe, weil das Komplexion in seine Bestandteile zerfällt.

$$[Co(NCO)_4]'' \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot} + 4\,NCO'$$

Fügt man zu der farblos gewordenen Lösung noch mehr Kaliumcyanat, so tritt die blaue Farbe wieder auf. Dasselbe erreicht man durch Zusatz von Alkohol.

Fast jedes käufliche Cyankalium ist cyanathaltig.

Um darin die Cyansäure nachzuweisen, muß zuerst die Blausäure verjagt werden, weil die Kobaltreaktion bei ihrer Gegenwart ganz aufgehoben werden kann.

Man verfährt hiebei nach E. A. Schneider[2]) wie folgt:

Man löst ca. 3—5 *g* des zu prüfenden Cyankaliums in 30 bzw. 50 *ccm* kalten Wassers und leitet 1—$1^1/_2$ Stunden Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit; die Blausäure wird vertrieben.

Das Kaliumcyanat wird nicht merklich angegriffen.

Man versetzt nur 1 *ccm* der Flüssigkeit mit 25 *ccm* absolutem Alkohol (um das Kaliumkarbonat auszufällen) und filtriert. Das alkoholische Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Essigsäure und hierauf mit einigen Tropfen alkoholischer Kobaltacetatlösung.

Enthält das angewandte Cyankalium 0·5% Kaliumcyanat, so ist die Blaufärbung deutlich zu erkennen.[3])

---

[1]) Journal für praktische Chemie [2], 3, 206.

[2]) B. B. 1895, S. 1540.

[3]) Versuche, die in diesem Laboratorium von P. Rieder ausgeführt wurden, bestätigten Schneiders Angaben. Zu bemerken ist, daß die Rhodanate der Alkalien dieselbe Reaktion geben (vgl. Seite 179 und 327).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Ameisensäure $HC\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$.

Vorkommen und Bildung. Diese in den roten Ameisen, in einigen Raupen und in den Brennesseln vorkommende Säure entsteht durch die verschiedenartigsten Reaktionen:

1. durch Verseifung der Cyanwasserstoffsäure, des Chloroforms, des Chloralhydrats und der Knallsäure:

a) $CNH + 2\,H_2O \rightarrow NH_3 + HCOOH$

b) $\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + 4\,OH' \rightarrow 3\,Cl' + 2\,H_2O + HCOO'$[1])

c) $\underset{\text{Chloralhydrat}}{CCl_3CH(OH)_2} + OH' \rightarrow \underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + H_2O + HCOO'$[2])

d) $\underset{\text{Knallsäure}}{CNOH} + 2\,H_2O \rightarrow \underset{\text{Hydroxylamin}}{NH_2OH} + HCOOH$[3])

2. in geringen Mengen durch rasches Erhitzen von Oxalsäure:

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} \rightarrow CO_2 + HCOOH$$

3. durch Einwirkenlassen von Kohlenmonoxyd auf festes Natriumhydroxyd bei 160° C (am besten unter Druck):[4])

$$CO + NaOH \rightarrow HCOONa$$

Nach dieser Reaktion wird Natriumformiat technisch hergestellt.

4. durch Einwirkenlassen von feuchtem Kohlendioxyd auf metallisches Kalium bei gewöhnlicher Temperatur:[5])

$$2\,CO_2 + 2\,K + H_2O \rightarrow KHCO_3 + HCOOK$$

5. durch Oxydation von Methylalkohol:

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3OH} + O_2 \rightarrow H_2O + HCOOH$$

Eigenschaften. Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende, ätzende Flüssigkeit, die bei 101° C siedet und bei + 8·3° C schmilzt. Ihre Dissoziationskonstante beträgt $2 \cdot 10^{-4}$.

---

[1]) Durch Kochen mit konz. Kalilauge.

[2]) Durch verdünnte Kalilauge in der Kälte.

[3]) Durch Verseifen mit konz. Salzsäure zerfällt die Knallsäure wie sub *d* angegeben; durch Kalilauge entsteht die isomere Cyansäure (CONH), vgl. Wieland, Die Knallsäure, Enke, Stuttgart 1909.

[4]) Ann. **202**, S. 317.

[5]) Ann. **119**, S. 251.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** setzt aus Formiaten die Ameisensäure in Freiheit, erkennbar an dem stechenden Geruch.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** zersetzt alle Formiate unter Entwicklung von Kohlenoxyd, brennbar mit blauer Flamme:

$$HCOOH - H_2O \rightarrow CO$$

3. **Silbernitrat** erzeugt in konzentrierter Lösung eine weiße kristallinische Fällung von Silberformiat, das beim Erwärmen metallisches Silber abscheidet:

$$2\,HCOOAg \rightarrow CO_2 + HCOOH + 2\,Ag$$

Bei Gegenwart von Ammoniak findet keine Silberabscheidung statt.

4. **Mercuronitrat** erzeugt eine weiße Fällung von Mercuroformiat, das in der Wärme metallisches Quecksilber abscheidet:

$$(HCOO)_2Hg_2 \rightarrow CO_2 + HCOOH + 2\,Hg$$

5. **Mercurichlorid** erzeugt in den verdünntesten Lösungen eine Fällung von Mercurochlorid:

$$HCOOH + 2\,HgCl_2 \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + CO_2 + Hg_2Cl_2$$

Anwesenheit von viel HCl oder Alkalichlorid verhindert die Reaktion.

6. **Fehlingsche Lösung** wird durch Ameisensäure nicht reduziert, wohl aber langsam durch Kohlenoxyd, das Anhydrid der Ameisensäure.

Gruppe III.

Silbernitrat erzeugt weiße, in Salpetersäure lösliche Fällungen.

Bariumchlorid ebenso.

Schweflige Säure H_2SO_3.

Vorkommen und Bildung. Schwefeldioxyd (SO_2), das Anhydrid der schwefligen Säure, findet sich in den Exhalationen tätiger Vulkane; es entsteht durch Verbrennung von Schwefel oder Sulfiden an der Luft:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$
$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

oder bei der Reduktion der Schwefelsäure durch Erhitzen mit

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Schwefel, Sulfiden, Kohle, organischen Substanzen und Metallen:

$$2\,H_2SO_4 + S \rightarrow 2\,H_2O + 3\,SO_2$$
$$2\,H_2SO_4 + C \rightarrow 2\,H_2O + CO_2 + 2\,SO_2$$
$$2\,H_2SO_4 + Cu \rightarrow 2\,H_2O + CuSO_4 + SO_2$$

Wie das Kupfer wirken Quecksilber, Silber, Zinn etc.

Auch durch Zersetzung von Sulfiten und Thiosulfaten mit stärkeren Säuren wird Schwefeldioxyd entwickelt:

$$SO_3'' + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O + SO_2$$
$$S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows H_2S_2O_3 \rightarrow H_2O + SO_2 + S$$

Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas von stechendem Geruche, leicht löslich in Wasser und Alkohol: 1 Vol. Wasser von 15° C löst 43·56 Vol. SO_2 und 1 Vol. Alkohol von 15° C löst 116 Vol. SO_2.

Die wässerige Lösung enthält die schweflige Säure H_2SO_3, eine mittelstarke zweibasische Säure, die deutlich in zwei Stufen dissoziiert nach:

$$H_2SO_3 \rightleftarrows HSO_3' + H^{\cdot}$$

mit der Dissoziationskonstanten $K_1 = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$ (bezogen auf H_2SO_3) und

$$HSO_3' \rightleftarrows SO_3'' + H^{\cdot}$$

mit der Dissoziationskonstanten $K_2 = 5 \cdot 10^{-6}$.

Versucht man aus der wässerigen Lösung die Säure zu isolieren, so zerfällt sie stets in Wasser und Schwefeldioxyd. Wir kennen daher die freie Säure nur in wässeriger Lösung. Durch Neutralisation dieser mit Alkalihydroxyden oder Karbonaten erhält man die verhältnismäßig beständigen Salze der schwefligen Säure, die Sulfite. In Lösung gehen die Sulfite allmählich durch Oxydation in Sulfat über.

Kleine Mengen von Zinnchlorür hemmen die Oxydation[1]).

Das Sulfition hat die Fähigkeit mit einer Reihe von Schwermetallkationen Komplexe zu bilden. Besonders ausgesprochen zeigt sich diese Tendenz gegenüber dem Gold und den Platinmetallen. Man kennt jedoch auch Sulfitkomplexe des Quecksilbers, des Silbers, des einwertigen Kupfers und des Kobalts.

Löslichkeitsverhältnisse der Sulfite: Die Sulfite der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die übrigen schwer- bis unlöslich; alle Sulfite lösen sich in Salzsäure.

[1]) Vgl. E. Berl, Chem. Ztg. 45, 693 (1921).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** entwickelt in der Kälte aus allen Sulfiten Schwefeldioxyd, erkennbar am Geruch.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** wirkt wie die verdünnte Säure, nur viel energischer.

3. **Silbernitrat** erzeugt in neutralen Sulfitlösungen sowie in wässerigen Lösungen von Schwefeldioxyd eine weiße kristallinische Fällung von Silbersulfit:

$$SO_3'' + 2\,Ag^{\cdot} \rightarrow Ag\,SO_3$$

löslich im Überschuß des Alkalisulfits unter Bildung von komplexem Silberalkalisulfit:

$$Ag_2SO_3 + SO_3'' \rightarrow 2\,[Ag(SO_3)]'$$

Durch Kochen dieser Lösung wird das Silber als graues Metall abgeschieden:

$$2\,[Ag(SO_3)]' \rightarrow SO_4'' + SO_2 + 2\,Ag$$

Kocht man den in Wasser suspendierten Niederschlag von Silbersulfit, so wird die Hälfte des Silbers als Metall ausgeschieden, während der Rest als Sulfat in Lösung geht:

$$\begin{array}{l|l} \underline{Ag_2SO_3} & \\ Ag_2SO_2 & \underline{O} \end{array} \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2Ag$$

Auch in Ammoniak und Salpetersäure löst sich das Silbersulfit.

4. **Bariumchlorid** erzeugt in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure keine Fällung, dagegen in neutralen Sulfitlösungen einen weißen Niederschlag von Bariumsulfit:

$$SO_3'' + Ba^{\cdot\cdot} \rightarrow BaSO_3$$

leicht löslich in verdünnter, kalter Salpetersäure. Beim Kochen bildet sich allmählich Bariumsulfat, das sich abscheidet. Da die Sulfite in wässeriger Lösung allmählich in Sulfate übergehen, so finden wir oft die Handelssalze sulfathaltig. In diesem Falle enthält der durch Bariumchlorid erzeugte Niederschlag Bariumsulfat und ist daher in verdünnter Salz- oder Salpetersäure nicht vollständig löslich. Filtriert man aber das Bariumsulfat ab und versetzt das Filtrat mit Chlor- oder Bromwasser, so entsteht bei Anwesenheit von schwefliger Säure eine starke, weiße Fällung von Bariumsulfat:

$$H_2O + SO_3'' + Ba^{\cdot\cdot} + Cl_2 \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + BaSO_4$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

5. Strontium- und Calciumsalze verhalten sich ähnlich.

Die Sulfite der alkalischen Erden unterscheiden sich voneinander durch ihre Löslichkeit in schwefliger Säure und in Wasser.

Das Calciumsalz löst sich leicht in überschüssiger schwefliger Säure unter Bildung von Monocalciumsulfit

$$CaSO_3 + H_2SO_3 \rightarrow Ca(HSO_3)_2$$

Beim Kochen dieser Lösung entweicht Schwefeldioxyd und Calciumsulfit fällt wieder aus.

Das Strontiumsalz löst sich ebenfalls in schwefliger Säure, nur viel schwerer; das Bariumsalz ist so gut wie unlöslich.

Löslichkeit der Sulfite der alkalischen Erden in Wasser:[1])

1 T.	Calciumsulfit	löst sich in	800	T.	Wasser	bei	18°	C
1 „	Strontiumsulfit	„	„	„	30000	„	„	„	„	„
1 „	Bariumsulfit	„	„	„	46000	„	„	„	„	„

Von der Schwerlöslichkeit des Strontiumsulfits machen wir Gebrauch zur Nachweisung der schwefligen Säure bei Anwesenheit der Thioschwefelsäure (siehe diese).

6. **Bleisalze** fällen weißes Bleisulfit, sehr schwer löslich in Wasser, löslich in kalter verdünnter Salpetersäure; durch Kochen fällt Bleisulfat aus.

7. **Nitroprussidnatrium und Zinksulfat** (Bödekes Reaktion[2]). Versetzt man eine neutrale Sulfitlösung mit einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium, so entsteht eine schwach rosenrote Färbung. Fügt man aber viel Zinksulfat hinzu, so wird die Färbung deutlich rot. Empfindlicher noch gestaltet sich die Reaktion nach Zusatz von wenig Ferrocyankalium. Es entsteht hiebei ein roter Niederschlag (Unterschied von Thioschwefelsäure). Diese Reaktion, obwohl sehr empfindlich, ist nicht so sicher wie die Fällung mit Strontiumchlorid.

Die schweflige Säure ist ein starkes Reduktionsmittel:

8. **Jodlösungen** werden durch die schweflige Säure entfärbt:

$$SO_3'' + H_2O + J_2 \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,J' + SO_4''$$

9. **Kaliumpermanganat** wird in saurer Lösung ebenfalls entfärbt. Es bilden sich dabei Schwefelsäure und Dithionsäure in wechselnden Mengen, die von der Konzentration und Temperatur abhängig sind.

---

[1]) W. Autenrieth und A. Windaus; Zeitschr. f. anal. Ch. 1898, 295.
[2]) Chem. Industrie 1881, S. 164.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

10. **Chromsäure** wird leicht zu grünem Chromisalz reduziert:

$$2\,CrO_3 + 3\,SO_2 \rightarrow 2\,Cr''' + 3\,SO_4''$$

11. **Merkurichlorid** wird durch freie schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam reduziert; durch Kochen entsteht weißes Merkurochlorid:

$$2\,HgCl_2 + SO_3'' + H_2O \rightarrow SO_4'' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + Hg_2Cl_2$$

und durch mehr schweflige Säure wird das Merkurosalz weiter zu grauem Metall reduziert. Enthält die Lösung keine freie Salzsäure und viel Natriumchlorid, so findet auch nach langem Kochen keine Fällung von Hg_2Cl_2 statt.

12. **Merkuronitrat** wird sowohl durch die freie schweflige Säure, wie durch Alkalisulfitlösungen sofort schwarz gefällt.

13. **Goldlösungen** werden ebenfalls zu Metall reduziert.

14. **Naszierender Wasserstoff** reduziert die schweflige Säure zu Schwefelwasserstoff, erkennbar am Geruche und an der Schwärzung von Bleipapier. Am besten führt man den Versuch mit Zink und verdünnter Salzsäure aus.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Sulfite der Alkalien, bei Luftabschluß erhitzt, gehen in Sulfat und Sulfid über:

$$4\,Na_2SO_3 \rightarrow 3\,Na_2SO_4 + Na_2S$$

Beim Erhitzen eines Alkalisulfits im Glührohr spielt sich diese Reaktion leicht ab, dabei entsteht kein Sublimat von Schwefel (Unterschied von Thiosulfaten). Behandelt man die Schmelze nach dem Erkalten mit Salzsäure, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff.

Die übrigen Sulfite zerfallen beim Erhitzen bei Luftabschluß in Schwefeldioxyd und Oxyd oder Metall:

$$CaSO_3 \rightarrow CaO + SO_2$$
$$2\,Ag_2SO_3 \rightarrow 4\,Ag + 2\,SO_2 + O_2$$

Erhitzt man irgendein Sulfit mit Soda auf der Kohle, so entsteht Natriumsulfid. Bringt man die Schmelze auf blankes Silberblech (Silbermünze) und befeuchtet mit Wasser, so schwärzt sich das Silber unter Bildung von Schwefelsilber (Heparreaktion):

$$2\,Na_2SO_3 + 3\,C \rightarrow 3\,CO_2 + 2\,Na_2S$$
$$S'' + H_2O \rightleftarrows HS' + OH'$$
$$HS' + 2\,Ag + \tfrac{1}{2}\,O_2\,^{1}) \rightleftarrows Ag_2S + OH'$$

[1]) Luftsauerstoff.

Die Heparreaktion tritt bei allen Schwefelverbindungen ein, sie zeigt daher nur Schwefel an.

Kohlensäure $C(=O)(OH)_2$

Ebensowenig wie die reine schweflige Säure, ist die reine Kohlensäure (H_2CO_3) bekannt. Sie ist nur in wässeriger Lösung existenzfähig und zerfällt beim Kochen der Lösung in Wasser und das Anhydrid, das als Gas entweicht. Das Anhydrid (CO_2), das Verbrennungsprodukt der Kohle und kohlenstoffhaltiger Verbindungen, kommt sehr verbreitet in der Natur vor. Es findet sich in der atmosphärischen Luft in kleinen Mengen,[1]) in enormer Menge in vulkanischen Gegenden, den Erdspalten entströmend. Solche Kohlendioxyd liefernde Gasquellen („Mofetten") finden sich in der Umgebung des Laacher Sees, in der Hundsgrotte bei Neapel, bei Sondra in Thüringen, bei Tarasp-Schuls im Engadin etc. Außerdem findet sich das Kohlendioxyd in zahllosen Mineralquellen, ferner im flüssigen Zustand in vielen quarzhaltigen, besonders älteren Gesteinen, im Quarz eingeschlossen, auch in anderen Mineralien, so in manchen Feldspaten, Augiten etc. Als Karbonat kommt die Kohlensäure in enormer Menge in der Natur vor als Kalkstein, Marmor, Aragonit, Dolomit etc.

Das Kohlendioxyd ist ein farb- und geruchloses, schwach säuerlich schmeckendes Gas vom spez. Gew. 1·52; es ist also $1^1/_2$ mal schwerer als die Luft und kann infolgedessen von einem Gefäß in das andere gegossen werden. Von Wasser wird es verhältnismäßig leicht gelöst; 1 Volum Wasser löst bei 0° fast ein doppeltes (1·80), bei gewöhnlicher Temperatur sein gleiches Volum. Kohlendioxyd unterhält die Verbrennung nicht; eine brennende Kerze erlischt in Luft mit 8—10% CO_2.

In wässeriger Lösung reagiert die Kohlensäure schwach sauer. Sie ist nur wenig dissoziiert, und zwar im wesentlichen nach:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'$$

Die zugehörige Dissoziationskonstante K_1 beträgt $3 . 10^{-7}$. Die weitere Dissoziation:

$$HCO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3''$$

ist daneben sehr gering. Die Dissoziationskonstante K_2 beträgt nur

[1]) Die reine atmosphärische Luft enthält 0·35—0·40‰ Kohlendioxyd. In bewohnten Räumen steigt der Kohlensäuregehalt, infolge der Atmung und sonstiger Verbrennungsprozesse, manchmal ganz bedeutend. Bei einem Gehalt von 3 bis 4%, wie er oft in Bergwerken vorkommt, empfinden die Menschen Atmungsbeschwerden und die Grubenlampen fangen an trübe zu brennen; bei einem Gehalte von 8 bis 10% erlöschen die Lampen.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$1{\cdot}3.10^{-11}$. Schon kleine Mengen einer starken Säure drängen die Dissoziation der Kohlensäure vollständig zurück. Tritt hiebei eine Übersättigung der Lösung an H_2CO_3 ein, so zerfällt die überschüssige Kohlensäure in Wasser und Kohlendioxyd, welch letzteres entweicht.

Die Salze der Kohlensäure, die Karbonate, bilden sich:

1. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in Lösungen von Metallhydroxyden:

$$2\,NaOH + CO_2 \rightarrow H_2O + Na_2CO_3$$
$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + BaCO_3$$

2. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf: Cyanide, Sulfide, Borate der Alkalien und alkalischen Erden.

3. Durch Glühen von Salzen der organischen Säuren.

Ein Beispiel der Gewinnung von Karbonaten im großen ist die Bereitung von Pottasche durch Verbrennung von Pflanzenteilen: Holz, Schlempe (Abfälle der Rübenzuckerfabrikation, die besonders reich sind an Kalisalzen verschiedener organischer Säuren).

Löslichkeitsverhältnisse der Karbonate. Von den normalen Karbonaten sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, und zwar reagiert die wässerige Lösung alkalisch infolge hydrolytischer Spaltung.

$$CO_3'' + HOH \rightleftarrows OH' + HCO_3'$$

In überschüssiger Kohlensäure lösen sich viele Karbonate unter Bildung von Bikarbonaten; es gehören hieher in erster Linie die Karbonate der alkalischen Erden:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$$

Durch Kochen einer Lösung von Monocalciumkarbonat wird Wasser und Kohlendioxyd abgespalten und das Calciumkarbonat scheidet sich aus:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows H_2O + CO_2 + CaCO_3$$

Fast jedes Brauch- und Trinkwasser enthält Monocalcium- und Magnesiumkarbonat, daher die Trübung beim Kochen (Kesselstein). In verdünnten, kalten Mineralsäuren lösen sich alle Karbonate unter Aufbrausen (Entweichen von Kohlendioxyd).

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** zersetzt alle Karbonate unter Aufbrausen; Magnesit, Siderit und Dolomit nur beim Erwärmen. Das entweichende Kohlendioxyd ist farb- und geruchlos und trübt Kalk- oder Barytwasser. Man führt den Versuch wie folgt aus:

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die in einem Reagenzglas befindliche Substanz übergießt man mit verdünnter Schwefelsäure und erwärmt, falls die Reaktion ausbleibt. Sodann hält man eine Kapillare voll Barytwasser in das Reagenzglas hinein und läßt nun einen Tropfen des Reagens aus der Kapillare vortreten, an dem die Bildung einer Trübung gut zu beobachten ist.

Für eine genauere Prüfung verfährt man wie folgt:

Man versieht das Reagenzglas, worin sich die zu prüfende Substanz befindet, mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung geht das Rohr eines kleinen, zur Aufnahme der Schwefelsäure dienenden Hahntrichters, durch die andere Bohrung geht eine, dicht unterhalb des Stopfens endende, rechtwinklig gebogene Gasentbindungsröhre, die lose mit Watte[1]) gefüllt ist. Diese Röhre steht mit einem zweiten, ebenfalls mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehenen, leeren Reagenzglas in Verbindung. Durch die eine Bohrung geht eine bis auf den Boden des Gefäßes reichende, rechtwinklig gebogene Röhre, die mittels eines kurzen Kautschukschlauches mit der mit Watte gefüllten Gasentbindungsröhre des Zersetzungsgefäßes kommuniziert. Durch die andere Bohrung geht der Stiel eines mit Filter versehenen Trichters. Nun leitet man einen kohlensäurefreien Luftstrom (Waschflasche) mit starker Kalilauge durch das Hahnenrohr des Zersetzungsgefäßes ein. Nach $^1/_4$ stündigem Durchleiten der Luft filtriert man etwas Barytwasser durch das Filter in das zweite Glas und läßt die Luft noch einige Minuten durchstreichen, um sich von der völligen Abwesenheit von Kohlensäure in den Gefäßen zu überzeugen (das Barytwasser bleibt klar). Nun erst übergießt man die Substanz durch das Hahnenrohr mit verdünnter Schwefelsäure und leitet wieder kohlensäurefreie Luft in langsamem Tempo (3—4 Blasen in der Sekunde) durch den Apparat. Eine nunmehr eintretende Trübung des Barytwassers zeigt sicher die Anwesenheit des Kohlendioxyds an.

Soll die Prüfung auf Kohlensäure bei Anwesenheit von Sulfiten und Thiosulfaten vorgenommen werden, so zersetzt man das Salzgemisch mit verdünnter Schwefelsäure, die mit Chromtrioxyd gesättigt ist und schaltet, der Sicherheit halber, vor dem Gefäß mit Bariumhydroxyd eine mit festem Chromtrioxyd gefüllte Glasröhre ein, wodurch etwa entweichendes Schwefeldioxyd zurückgehalten wird.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** reagiert wie die verdünnte Säure, nur viel heftiger.

3. **Silbernitrat** fällt weißes Silberkarbonat; bei Anwendung eines Überschusses fällt der Niederschlag gelblich aus. Durch Kochen mit viel Wasser wird das Silberkarbonat teilweise in braunes

[1]) Die Watte dient als Filter, um mitgerissene Schwefelsäuretröpfchen, die ebenfalls eine Trübung des Barytwassers verursachen würden, zurückzuhalten.

Silberoxyd und Kohlendioxyd zersetzt; vollständig entweicht die Kohlensäure erst bei 200°. Das Silberkarbonat ist in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich.

4. **Bariumchlorid** fällt in der Kälte weißes, voluminöses Bariumkarbonat, das beim Stehen der Lösung allmählich, beim Kochen rasch grob kristallinisch und viel dichter wird.

Verhalten der Karbonate beim Erhitzen.

Die Karbonate der Alkalien schmelzen ohne nennenswerte Zersetzung. Das Bariumkarbonat wird bei Lötrohrtemperatur auf der Kohle nicht zersetzt und schmilzt auch nicht. Erst bei Weißglut zerfällt es in Bariumoxyd und Kohlendioxyd. Alle übrigen Karbonate zerfallen leicht bei Lötrohrtemperatur in Oxyd und Kohlendioxyd. Die Oxyde der Edelmetalle zerfallen weiter in Metall und Sauerstoff.

Schwefelkohlenstoff CS_2.

S. P. = 46·04° C; F. P. = 113° C; Dichte = 1·292.

Bildung. Schwefelkohlenstoff entsteht durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Schwefel bei Rotglut und findet sich daher in den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohle (im nicht gereinigten Leuchtgas). Ferner entsteht CS_2 neben COS, HCN, CO_2, SO_2 etc. bei der Zersetzung von Rhodaniden mit Schwefelsäure.

Eigenschaften. Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mit Alkohol, Äther und Benzol in jedem Verhältnis mischbar. In reinem Zustand besitzt der CS_2 einen angenehmen ätherischen Geruch. Nach längerem Stehen am Licht zersetzt er sich allmählich unter Abscheidung eines braunen Körpers, färbt sich gelb und besitzt dann einen widerlichen Geruch, ähnlich dem, der beim Schütteln von CS_2 mit Zink und verdünnter Schwefelsäure auftritt, wobei sich der trimolekulare Thioformaldehyd[1]) bildet:

$$3\,CS_2 + 3\,H_2 \rightarrow (HCSH)_3$$

Da Schwefelkohlenstoff sich nicht mit Wasser mischt, so wird er häufig verwendet, um wässerigen Lösungen gelöste Stoffe zu entziehen. Durch ein mit Wasser benetztes Filter geht kein CS_2; nur durch trockene oder mit Alkohol, Äther oder Benzol benetzte Filter lassen sich Schwefelkohlenstofflösungen filtrieren.

---

[1]) Das trimolekulare Thioformaldehyd ist fest und geruchlos. Der widerliche Geruch, der bei der Reduktion des CS_2 auftritt, rührt vielleicht von Spuren von noch nicht polymerisiertem Thioformaldehyd.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Schwefelkohlenstoff ist sehr leicht flüchtig. Der giftige Dampf verbrennt leicht unter Bildung von CO_2 und SO_2:

$$CS_2 + 3\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,SO_2$$

Reaktionen.

Durch Anlagerung von geeigneten Basen lassen sich aus Schwefelkohlenstoff Anionen herstellen, die mit vielen Kationen der Schwermetalle schwer lösliche oder intensiv gefärbte Salze bilden und daher als Reagens für diese Ionen dienen können.

a) Bildung von Xanthogenat. Wie schon beim Kupfer erwähnt, verbindet sich der Schwefelkohlenstoff leicht mit Alkoholat unter Bildung des Xanthogenations:

$$CS_2 + C_2H_5O' \rightarrow C(=S)(S')(OC_2H_5)$$

das mit vielen Schwermetallkationen in essigsaurer und auch in ammoniakalischer Lösung Fällungen gibt. (Vgl. S. 218.)

b) Bildung von Trithiokarbonat. Läßt man Schwefelkohlenstoff einige Tage in einer geschlossenen Flasche in starker Ammoniaklösung stehen, so bildet sich eine gelb gefärbte Lösung von Ammoniumtrithiokarbonat:

$$CS_2 + NH_4^{\cdot} + HS' + NH_3 \rightarrow C(=S)(SNH_4)(SNH_4)$$

dessen zweiwertiges Anion CS_3'', das mit vielen Kationen der Schwermetalle sehr intensive Färbungen, resp. Fällungen bildet.

c) Triäthylphosphin (A. W. Hofmann). Versetzt man eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin mit Schwefelkohlenstoff, so entsteht eine prächtig rote kristallinische Fällung:

$$\underset{\text{Triäthylphosphin}}{P(C_2H_5)_3} + CS_2 \rightarrow P(C_2H_5)_3, CS_2$$

Diese Reaktion ist so empfindlich, daß sie sich nicht nur zum qualitativen Nachweis des im Leuchtgas vorkommenden Schwefelkohlenstoffdampfes, sondern auch zu dessen quantitativer Bestimmung eignet.

Schwefelkohlenstoff dient in der analytischen Chemie hauptsächlich zum Lösen von Brom, Jod, Schwefel und Fetten.

Ähnliche Lösungsmittel wie der Schwefelkohlenstoff sind:

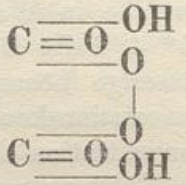
Chloroform ($CHCl_3$), S. P. = 61·2° C; $\delta = 1{\cdot}527$,
Bromoform ($CHBr_3$); S. P. = 151° C; $\delta = 2{\cdot}904$,
Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), S. P. = 77° C; $\delta = 1{\cdot}637$.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kohlenoxysulfid COS.

Das Verhalten dieses zwischen CO_2 und CS_2 stehenden Körpers ist im Bd. II beschrieben.

Perkohlensäure $H_2C_2O_6$



Die freie Perkohlensäure ist nicht bekannt, dagegen ist das Kaliumperkarbonat ($K_2C_2O_6$), das zuerst von E. Constam und v. Hansen[1]) dargestellt wurde, in trockenem Zustand recht beständig. In feuchtem Zustand zerfällt es bald in Wasserstoffperoxyd und Kaliumbikarbonat:

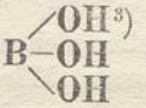
$$K_2C_2O_6 + 2\,H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2\,KHCO_3$$

Bringt man das Salz, das sich durch seine schwach bläuliche Farbe auszeichnet, in viel kalte verdünnte Schwefelsäure, so löst es sich unter CO_2-Entwicklung und Bildung von Kaliumsulfat und Wasserstoffperoxyd auf. Die Lösung gibt dann alle Reaktionen des H_2O_2.

Zur Unterscheidung der Perkohlensäure von Wasserstoffperoxyd verfährt man nach Riesenfeld und Reinhold[2]) wie folgt: Zu einer Lösung von 10 *g* Jodkalium in 30 *ccm* Wasser fügt man 0·1—0·3 *g* des feingepulverten Kaliumperkarbonats, wobei augenblicklich eine starke Ausscheidung von Jod erfolgt:

$$C_2O_6'' + 2\,J' \rightarrow 2\,CO_3'' + J_2$$

Wasserstoffperoxyd scheidet aus einer Kaliumbikarbonat enthaltenden Lösung nur sehr allmählich Jod aus. Silbernitrat und Bariumchlorid geben weiße, in Salpetersäure lösliche Fällungen.

Borsäure  [3])

Vorkommen. Die Borsäure findet sich in der Natur frei als Sassolin bei Sasso in der Toskana, gebunden an Natrium, als Borax oder Tinkal ($Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$), in losen Kristallen und kristalli-

[1]) Z. f. Elektrochemie 3 (1897), S. 137.
[2]) B. B. 1909, S. 4377.
[3]) In einigen wenigen Fällen verhält sich das Bor wie ein Metall: Es sind unter anderen bekannt: $B(HSO_3)_3$; $(BO)_2SO_4$; BPO_4 etc. Letztere Verbindung ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, dagegen leicht löslich in ätzenden Alkalien.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

nischen Körnern an den Ufern mehrerer Seen in Tibet, am Boden des Clearsees in Kalifornien, als Boracit ($2\,Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$) und in vielen Silikaten wie Axinit, Turmalin, Datholith etc.

Die kristallisierte Borsäure bildet farblose, perlmutterglänzende Schuppen, welche in Wasser leicht löslich sind (100 Teile Wasser lösen bei 15° 4 Teile Borsäure und bei 100° C 33 Teile).

Die wässerige Lösung reagiert nur ganz schwach sauer.

Die Dissoziationskonstante beträgt 6.10^{-10}, ein Wert, der je nach der Konzentration der angewandten Säure merklich variabel ist und auf die Existenz von polymeren Borsäuren hinweist, die miteinander in labilem Gleichgewicht stehen. Die Säure ist zu schwach, um Methylorange zu röten. Durch Zusatz von neutralem Glyzerin oder besser Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, entsteht eine viel stärkere Glyzerin- respektive Mannitborsäure. Für die letztere erreicht die Dissoziationskonstante etwa 7.10^{-6}, so daß die Säure jetzt Methylorange deutlich zu röten vermag.

Durch Erhitzen der Borsäure auf 100° C verliert sie 1 Mol. Wasser und geht über in die Metaborsäure (HBO_2) und diese bei weiterem Erhitzen auf 160° in die Pyroborsäure $H_2B_4O_7$, welche beim Glühen alles Wasser verliert und das Anhydrid der Borsäure, das Bortrioxyd (B_2O_3), als geschmolzenes, außerordentlich schwer flüchtiges, hygroskopisches Glas hinterläßt.

Die Salze der Borsäure (Borate) leiten sich von der Meta- und Pyroborsäure ab. Von der Orthoborsäure (BO_3H_3) sind Salze in reinem Zustand nicht bekannt.

Löslichkeitsverhältnisse der Borate. Die Borate der Alkalien lösen sich in Wasser, die wässerige Lösung reagiert alkalisch.

Eine Lösung von Borax verhält sich wie eine Lösung von Metaborat, freier Borsäure und wenig Natronlauge:

$$B_4O_7'' + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,BO_2' + 2\,H_3BO_3$$
$$BO_2' + 2\,H_2O \rightleftarrows OH' + H_3BO_3$$

Obige Gleichgewichte stellen sich rasch ein. Bei den Fällungsreaktionen entstehen meist Metaborate. Wir können also die Reaktionen der Borsäure auch bei Verwendung einer Boraxlösung mit dem Ion BO_2' formulieren.

Je verdünnter nun die Lösung, desto mehr nimmt die Hydrolyse gemäß der zweiten Gleichung zu, so daß eine sehr verdünnte Boraxlösung sich wie eine solche von Natriumhydrat und Borsäure verhält.

Eine Alkaliboratlösung muß sich daher, Reagentien gegenüber, ganz verschieden verhalten, je nach der Konzentration und Temperatur.

Die übrigen Borate sind in Wasser schwer löslich, leicht löslich schon in verdünnten Säuren und in Chlorammonium.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Borax.

1. **Verdünnte Schwefelsäure.** Keine Reaktion.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure.** Keine sichtbare Reaktion. Die meisten Borate werden durch die konzentrierte Schwefelsäure unter Freisetzung der Borsäure zersetzt und letztere erteilt der nichtleuchtenden Gasflamme eine charakteristische Grünfärbung.

Bringt man daher eine kleine Probe eines Borats in die Öse eines Platindrahtes, befeuchtet mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt am äußersten Rande der Flamme eines Bunsenbrenners, so kommt die charakteristische Grünfärbung der Borsäure zum Vorschein.

Bei manchen in der Natur vorkommenden borhaltigen Silikaten gelingt es nicht, die Borsäure auf diese Weise nachzuweisen. Man verfährt dann wie folgt: Man bringt eine innige Mischung des Minerals mit Fluorcalcium und saurem Kaliumsulfat in die Öse eines Platindrahtes und erhitzt am äußersten Rande der Gasflamme, wobei, infolge der Bildung von flüchtigem Borfluorid, die Grünfärbung der Flamme deutlich erkannt wird.

3. **Konzentrierte Schwefelsäure und Alkohol.** Versetzt man Alkali- oder Erdalkaliborat in einem Porzellantiegel mit Alkohol (am besten Methylalkohol) und dann mit konzentrierter Schwefelsäure, rührt um und zündet den Alkohol an, so erhält man eine grüngesäumte Flamme, infolge der Bildung von Borsäuremethyl(äthyl)ester $B(OCH_3)_3$.

4. **Silbernitrat** erzeugt in mäßig konzentrierten, kalten Boraxlösungen eine weiße Fällung von Silbermetaborat:

$$BO_2' + Ag^{\cdot} \rightarrow AgBO_2$$

In der Hitze oder auch bei sehr großer Verdünnung geht die Hydrolyse weiter, so daß auch das Silbermetaborat schließlich in freie Borsäure und braunes Silberoxyd zerfällt:

$$2\,AgBO_2 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,H_3BO_3 + Ag_2O$$

Das Silberborat ist in Ammoniak und Salpetersäure löslich.

5. **Bariumchlorid** fällt aus mäßig konzentrierten Lösungen weißes Bariummetaborat.

$$2\,BO_2' + Ba^{\cdot\cdot} \rightarrow BaBO_2$$

Das Bariummetaborat ist löslich in überschüssigem Bariumchlorid, fällt jedoch auf Zusatz von wenig Alkali wieder aus. Ammonchlorid löst infolge seiner neutralisierenden Wirkung das Bariummetaborat ebenfalls.

6. **Calcium und Bleisalze** verhalten sich ähnlich wie die Bariumsalze.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

7. **Kurkuma.** Taucht man ein Stück Kurkumapapier in eine wässerige Lösung von freier Borsäure, so findet keine Farbenänderung statt; trocknet man aber das Papier, so färbt es sich rotbraun.[1]) Taucht man das braun gewordene Papier wieder in die Borsäurelösung, so bleibt die Farbe, sogar beim Eintauchen in verdünnte Salz- oder Schwefelsäure (Unterschied von Alkalien). Befeuchtet man das rotbraune Papier mit Kali- oder Natronlauge, so wird es vorübergehend blauschwarz oder, wenn wenig Borsäure vorhanden war, graublau.[2]) Boratlösungen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, geben dieselbe Reaktion. Diese sehr empfindliche und bequeme Reaktion zum Nachweis der Borsäure muß mit Vorsicht benützt werden, denn salzsaure Lösungen von Zirkon-, Titan-, Tantal-, Niob- und Molybdänsäure bräunen ebenfalls Kurkumapapier.

Viel empfindlicher gestaltet sich die Reaktion wie folgt: Man extrahiert einige Schnitzel Kurkumawurzel mit Weingeist, bringt 2—3 Tropfen der gelben Lösung in eine Porzellanschale, fügt die auf Borsäure zu prüfende wässerige Flüssigkeit hinzu, säuert mit Salzsäure an und verdampft im Wasserbade zur Trockene. Bei Gegenwart von $^2/_{100}$ *mg* B_2O_3 färbt sich der Rückstand sehr deutlich rotbraun und $^2/_{1000}$ *mg* gibt eine eben noch sichtbare Reaktion (F. Henz).

Für den Nachweis von Spuren von Bor in organischen Substanzen mit Verwendung der Kurkumareaktion vergleiche G. Bertrand und H. Agulhon.[3])

8. **Kaliumfluorid** gibt mit Borsäure den ziemlich beständigen Komplex BF_4', wobei durch die freiwerdenden Hydroxylionen die Lösung deutlich alkalisch wird:

$$B(OH)_3 + 4\,F' \rightleftarrows BF_4' + 3\,OH'$$

Verhalten der Borate beim Erhitzen.

Die wasserhaltigen Alkaliborate schmelzen unter starkem Aufblähen zu einem farblosen Glase.

Dieses Glas hat die Fähigkeit, in der Hitze viele Metalloxyde aufzulösen, wobei oft charakteristisch gefärbte Metaborate entstehen (Boraxperle); so wird Kupferoxyd unter Bildung eines blauen Glases gelöst:

$$Na_2B_4O_7 + CuO \rightarrow 2\,NaBO_2 + Cu(BO_2)_2$$

---

[1]) Bei Gegenwart von viel Borsäure und Schwefelsäure tritt die Braunfärbung, ohne vorher zu trocknen, auf. Vgl. W. Vaubel u. E. Bartlet, Ch. Ztg. 1905, I, S. 629.

[2]) Die Nuance und Intensität der Farbe variiert mit der Menge Kurkuma sowie mit der Menge Borsäure; bei sehr wenig Borsäure, Kurkuma und ganz verdünnter Natronlauge entsteht eine fast rein violette Farbe, bei großer Konzentration an Borsäure und starker Lauge eine grünschwarze Färbung.

[3]) Bull. Soc. Ch. 15 (4), 197 (1914).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Erhitzt man diese Perle in der Reduktionsflamme (also mit Kohle), so können zwei Fälle eintreten:

a) Das gefärbte Cuprisalz wird zu farblosem Cuprosalz reduziert:

$$4\,NaBO_2 + 2\,Cu(BO_2)_2 + C \rightarrow CO + Na_2B_4O_7 + 2\,NaBO_2 + 2\,CuBO_2$$

b) Das Cuprisalz wird zu metallischem Kupfer reduziert, die Perle erscheint rotbraun und undurchsichtig:

$$4\,NaBO_2 + 2\,Cu(BO_2)_2 + C \rightarrow CO_2 + 2\,Na_2B_4O_7 + 2\,Cu$$

Oxalsäure $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$

Vorkommen. In Form ihres Calcium- und sauren Kaliumsalzes ist die Oxalsäure in den Pflanzen sehr verbreitet. Als Einlagerungen in Braunkohlen ist vereinzelt Ferro- und Calciumoxalat gefunden worden. Der tierische Harn führt stets kleine Mengen Calciumoxalat.

Bildung. Das Natriumsalz bildet sich durch direkte Vereinigung von Natrium mit Kohlensäure bei 360°. Kali- oder Natriumformiat geht beim raschen Erhitzen in Alkalioxalat über unter Abspaltung von Wasserstoff:

$$2\,HCO_2Na \rightarrow H_2 + C_2O_4Na_2$$

Oxalsäure entsteht bei der Oxydation vieler organischer Substanzen, wie Zucker, Stärke, Zellulose (Papier), mit konzentrierter Salpetersäure. Durch Zusammenschmelzen von Sägespänen mit Ätzkali hat man Oxalat technisch dargestellt. Als Zwischenprodukt bildet sich hiebei Formiat (durch Anlagerung von Kohlenoxyd an das Ätzkali), welches dann beim weiteren Erhitzen in Oxalat und Wasserstoff nach obiger Gleichung zerfällt.

Aus wässeriger Lösung kristallisiert die Oxalsäure in monoklinen farblosen Prismen $(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$. Für die beiden Dissoziationskonstanten der Säure gibt C. Drucker[1]) die Werte $K_1 = 5{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 5{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$.

Die Oxalsäure ist eine ziemlich starke zweibasische Säure, welche neutrale, saure und übersaure Salze bildet.

$$\begin{matrix}COOK\\|\\COOK\end{matrix} + H_2O; \quad \begin{matrix}COOK\\|\\COOH\end{matrix} + H_2O; \quad \underbrace{\begin{matrix}COOK & COOH\\|\\COOH & COOH\end{matrix} + 2\,H_2O}_{\text{übersaures Kaliumoxalat}}$$

neutrales saures

[1]) Chem. Ztg. 44 (1920).

Beim Stehen über Schwefelsäure verwittert die wasserhaltige Säure, indem sie allmählich alles Wasser abgibt. Wenig über 100° beginnt die wasserfreie Oxalsäure in Nadeln zu sublimieren. Von ihrem nächsthöheren Homologen der Malonsäure läßt sie sich durch vorsichtige Vakuumsublimation sehr elegant trennen. Steigert man aber die Temperatur, so tritt völlige Zerstörung ein, die Säure zerfällt zunächst in Kohlendioxyd und Ameisensäure, die sich sofort in H_2O und Kohlenmonoxyd spaltet:

$$a)\ \begin{array}{l}\mathrm{COOH}\\ \hline \mathrm{COO|H}\end{array} \rightarrow CO_2 + HCOOH$$

$$b)\ HCOOH \rightarrow H_2O + CO$$

Die kristallisierte, wasserhaltige Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich:

100	Teile	Wasser	von	20°	lösen	11·1	Teile Oxalsäure
100	„	Alkohol	„	15°	„	33·2	„ „
100	„	Äther	„	15°	„	1·5	„ „

Löslichkeitsverhältnisse. Die Oxalate sind meist unlöslich in Wasser, nur die der Alkalien und des Magnesiums lösen sich.

Charakteristisch für die Oxalsäure ist ihre Eigenschaft, mit Chromiion und den Ionen der Eisenmetalle komplexe Anionen zu bilden; vom Typ:

$$[Fe^{III}(C_2O_4)_3]'''; \ [Cr^{III}(C_2O_4)_3]'''; \ [Ni^{II}(C_2O_4)_2]''$$ u. a. m.

Auf der Bildung des Ferrikomplexes beruht die Lösung von Rostflecken durch das übersaure Kaliumoxalat:

$$\text{Kleesalz} = KHC_2O_4, C_2H_2O_4 \cdot 2\,H_2O$$

Oxalsäure ist auch ein gutes Lösungsmittel für Ferriphosphat. In Mineralsäuren sind alle Oxalate leicht löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Ammoniumoxalat.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** gibt keine Reaktion.[1])

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** wirkt in der Wärme wasserentziehend, unter Entwicklung von gleichen Volumina Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, welch letzteres mit blauer Flamme brennt.

---

[1]) Bei Gegenwart von Braunstein entwickeln alle Oxalate mit verdünnter Schwefelsäure Kohlendioxyd:

$$C_2O_4'' + MnO_2 + 4\,H^{\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Ebenso wirken Kaliumpermanganat und verdünnte Schwefelsäure bei einer Temperatur von ca. 60° C:

$$2\,MnO_4' + 5\,C_2O_4'' + 16\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 8\,H_2O + 10\,CO_2$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$\begin{matrix}\text{COOH}\\|\\\text{COOH}\end{matrix} \quad -H_2O \rightarrow CO_2 + CO$$

3. **Silbernitrat** fällt weißes käsiges Silberoxalat:

$$\begin{matrix}\text{COO}'\\|\\\text{COO}'\end{matrix} + 2\,Ag^{\cdot} \rightleftarrows \begin{matrix}\text{COOAg}\\|\\\text{COOAg}\end{matrix}$$

fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

4. **Bariumchlorid** fällt weißes Bariumoxalat, löslich in viel Oxalsäure und Essigsäure beim Kochen.

5. **Calciumchlorid** fällt weißes Calciumoxalat, unlöslich in Oxalsäure, Ammonoxalat und Essigsäure (Unterschied von Phosphorsäure), leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure. Aus der mineralsauren Lösung fällt Ammoniak das Calciumoxalat wieder aus. Es ist von allen Oxalaten[1]) am schwersten löslich.

6. **Bleisalze** fällen weißes Bleioxalat, löslich in Salpetersäure.

Verhalten der Oxalate in der Hitze.

Alle Oxalate werden beim Glühen unter geringer Verkohlung zersetzt. Die Oxalate der Alkalien geben unter Entwicklung von Kohlenoxyd Karbonat, ebenso das Bariumoxalat. Die der edlen Metalle sowie die des Eisens, Nickels, Kobalts, Kupfers etc. hinterlassen Metall, die übrigen Metalloxyd.

Weinsäuren.

$\begin{matrix}\text{COOH}\\|\\\text{H—C—OH}\\|\\\text{HO—C—H}\\|\\\text{COOH}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\text{COOH}\\|\\\text{HO—C—H}\\|\\\text{H—C—OH}\\|\\\text{COOH}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\text{COOH}\\|\\\text{H—C—OH}\\|\\\text{H—C—OH}\\|\\\text{COOH}\end{matrix}$
d-Weinsäure; Smp. 167–170°	**l-Weinsäure;** 167–170°	**Mesoweinsäure** 143° (intramolekular kompensiert)

r-Weinsäure oder Traubensäure.
Smp. 204°

Die d- und l-Weinsäuren sind chemisch und auch in fast allen physikalischen Eigenschaften identisch. Optisch unterscheiden sie

[1]) Ausgenommen die der seltenen Erden, die in verdünnter Mineralsäure sehr schwer löslich sind.

sich dadurch, daß diese die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, jene gleich stark nach rechts dreht. Die Salze dieser beiden Säuren sind enantiomorph und zeigen gleiche Löslichkeit, während das Calciumsalz der Traubensäure schwerer löslich ist als die Calciumsalze der drei anderen Weinsäuren. In Lösung aber ist die Traubensäure in ihre Komponenten zerfallen, d. h. ihre wässerige Lösung verhält sich wie ein Gemisch der d- und l-Weinsäure. Für die im folgenden beschriebenen Reaktionen genügt es daher, die Reaktionen mit dem Tartration $[(CHOH)_2(COO)_2'']$ zu formulieren.

Vorkommen. Die d-Weinsäure ist in vielen Früchten teils als freie Säure, teils in Form von Salzen enthalten. So findet sich im Traubensaft das saure Kaliumsalz der d-Weinsäure (Weinstein). Die Traubensäure kommt zuweilen neben der Weinsäure im Traubensaft vor und kann aus den Weinsteinmutterlaugen gewonnen werden.

Die freie Weinsäure kristallisiert in klaren, monoklinen Prismen ohne Kristallwasser, während die Traubensäure aus Wasser mit 2 Mol Wasser kristallisiert zu $2\,C_4H_6O_6 . 2\,H_2O$.

Für die beiden Dissoziationskonstanten der Weinsäure gibt C. Drucker[1]) die Werte $K_1 = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$.

Die Weinsäure ist sehr leicht löslich in Wasser (100 Teile Wasser lösen bei 15° 132 Teile Weinsäure) und Alkohol, unlöslich in Äther. Die Salze nennt man Tartrate.

Löslichkeitsverhältnisse. Die neutralen Alkalitartrate sind sehr leicht löslich in Wasser, ebenso das saure Natriumtartrat; sehr schwer lösen sich das saure Kalium- und das Ammoniumsalz.

Die übrigen Tartrate sind in Wasser schwer löslich, lösen sich aber alle mehr oder weniger leicht in neutralen Alkalitartratlösungen unter Bildung von komplexen Salzen.

Die wichtigsten Tartrate des Handels sind der Weinstein, das Seignettesalz (weinsaures Kaliumnatrium) und der Brechweinstein (vgl. S. 249).

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Seignettesalz.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** gibt keine Reaktion.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** verkohlt in der Hitze die Weinsäure oder irgend ein Tartrat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.

3. **Silbernitrat** erzeugt in einer Lösung von freier Weinsäure keine Fällung, in Lösungen neutraler Tartrate aber sofort eine weiße, käsige Fällung von Silbertartrat:

$$C_4H_4O_6'' + 2\,Ag^{\cdot} \rightleftarrows C_4H_4O_6Ag_2$$

[1]) Chem. Ztg. 44, 624 (1920).

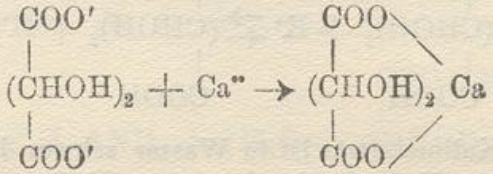
UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak und im Überschuß des Alkalitartrats. Durch Erwärmen der ammoniakalischen Silberlösungen scheidet sich metallisches Silber ab. Diese zur Erkennung der Weinsäure sehr wichtige Reaktion führt man in folgender Weise aus.

Man versetzt die reine Tartratlösung so lange mit Silbernitrat, bis keine weitere Fällung entsteht, fügt dann sehr verdünntes Ammoniak tropfenweise hinzu, bis der Niederschlag sich eben löst, stellt hierauf das Reagenzglas mit der Lösung in Wasser von 60 bis 70°, worauf in spätestens 15—20 Minuten sich das Silber in Form eines prächtig glänzenden Spiegels an der Reagenzglaswandung absetzt. Diese sehr empfindliche Reaktion läßt sich bei Gegenwart anderer Säuren nicht ohne weiteres mit Sicherheit ausführen. In diesem Falle scheidet man zunächst die Weinsäure als saures, weinsaures Kalium ab, indem man die die Säuren enthaltende, möglichst konzentrierte Lösung mit fester Pottasche (K_2CO_3) bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wodurch die Weinsäure in leicht lösliches, neutrales, weinsaures Kalium verwandelt wird. Säuert man diese Lösung mit Eisessig sorgfältig an, so scheidet sich, bei Anwesenheit größerer Weinsäuremengen,[1]) sofort das saure, weinsaure Kalium ab, das abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in möglichst verdünnter Natronlauge gelöst wird. Man erhält so eine Lösung, die leicht auf Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak den Silberspiegel gibt.

4. **Calcium- und Bariumchlorid.** Fügt man zu einer konzentrierten Lösung von neutralem, weinsaurem Alkali bei Abwesenheit von Ammonsalzen, Chlorcalcium tropfenweise zu, so entsteht ein weißer, amorpher Niederschlag, der sich wieder löst.

Erst nachdem genügend Chlorcalcium zur völligen Zersetzung des Alkalitartrats hinzugefügt worden, entsteht eine bleibende flockige, bald kristallinisch werdende Fällung von neutralem Calciumtartrat:

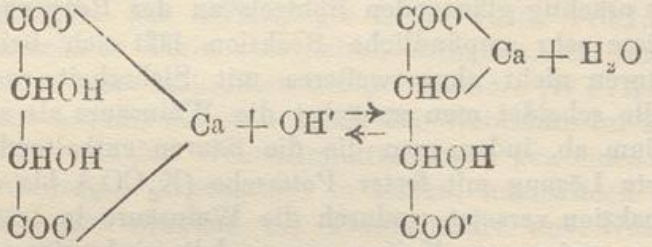


In nicht konzentrierter Lösung entsteht auf Zusatz von Calciumchlorid oft im Anfange keine Fällung, nach längerem Stehen aber

[1]) Entsteht auf Zusatz von Eisessig keine Fällung, so fügt man etwas Alkohol hinzu, wobei der Niederschlag sofort entsteht. Derselbe wird abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet und erst dann in verdünnter Natronlauge gelöst und wie oben behandelt. Entfernt man den Alkohol nicht, so kann unter Umständen, ohne Anwesenheit von Weinsäure, ein Silberspiegel entstehen.

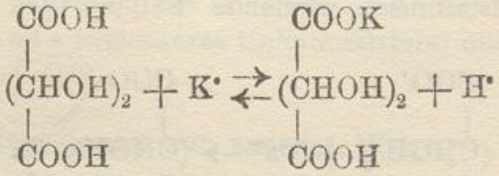
UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

oder rascher durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe, scheidet sich der Niederschlag kristallinisch ab. $C_4H_4O_6Ca \cdot 4\,H_2O$. Das Calciumtartrat ist sehr schwer löslich in Wasser: 100 Teile Wasser von 15° C lösen 0·0159 Teile des kristallinischen Salzes und 100 Teile siedenden Wassers lösen 0·0285 Teile des Salzes. In Essigsäure ist der Niederschlag löslich (Unterschied von Calciumoxalat), aber auch in mäßig konzentrierter kohlensäurefreier Kali- oder Natronlauge (1 : 5), unter Bildung eines komplexen Salzes[1]), etwa in folgendem Sinn:



Durch Kochen dieser Lösung scheidet sich das Calciumtartrat in Form eines voluminösen, gelatinösen Niederschlages aus, der beim Erkalten wieder in Lösung geht. Anwesenheit von Chlorammonium verzögert die Bildung des Calciumtartrats, verhindert sie aber nicht: nach längerem Stehen scheidet sich der Niederschlag schwer kristallinisch ab (Unterschied von Citronensäure).

5. Kaliumsalze[2]) erzeugen in neutralen Lösungen von Alkalitartraten keine Fällung; säuert man die Lösung mit Essigsäure an, wodurch die Weinsäure größtenteils in Freiheit gesetzt wird (optimale Acidität: $p_H = 3{\cdot}4$ bis $3{\cdot}6$), so scheidet sich entweder sofort oder nach einigem Stehen, je nach der Konzentration der Lösung, kristallinisches, saures Kaliumtartrat aus:



Das saure Kaliumtartrat ist in Wasser schwer löslich (100 Teile Wasser lösen 0·45 Teile Salz), ebenso in Essigsäure, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren, ätzenden Alkalien und Alkalikarbonaten.

---

[1]) Man führt diese Reaktion wie folgt aus: Man versetzt ca. $^1/_2$ *ccm* nicht zu verdünnte Seignettesalzlösung tropfenweise mit $CaCl_2$, bis eine deutliche bleibende Fällung entsteht. Jetzt gießt man tropfenweise konzentrierte Kali- oder Natronlauge hinzu und schüttelt, wobei der Niederschlag sich leicht löst. Verdünnt man nun mit ca. 15 *ccm* Wasser und kocht, so scheidet sich das amorphe Salz sofort aus.

[2]) Vgl. Seite 368.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von freier Weinsäure mit Chlorkalium, so entsteht, trotz der Anwesenheit der gebildeten freien Salzsäure, eine Fällung von Weinstein; aus verdünnteren Lösungen entsteht der Niederschlag erst auf Zusatz von Natriumacetat (S. 59).

Bemerkung. Bei Gegenwart von viel Borsäure wird die Fällung des sauren Kaliumtartrats sehr verzögert, wenn nicht gänzlich verhindert. In diesem Fall verfährt man zum Nachweis der Weinsäure wie folgt. Man versetzt die möglichst konzentrierte Lösung mit Chlorammonium, dann mit Calciumchloridlösung im Überschuß und reibt die Gefäßwände mit einem Glasstab. Ist viel Weinsäure zugegen, so entsteht bald eine kristallinische Fällung; ist nur wenig Weinsäure anwesend, so entsteht der Niederschlag erst nach längerem Stehen (24 Stunden). Zur Identifizierung der Weinsäure filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn 2—3mal mit verdünntem Alkohol und behandelt ihn dann mit frisch bereiteter Kalilauge (1 : 5) in der Kälte und filtriert. Durch Kochen des Filtrats scheidet sich das Calciumtartrat amorph aus.

Eine zweite sichere Methode zur Identifizierung der Weinsäure in dem Calciumniederschlag ist die folgende von R. Fresenius angegebene. Man bringt den gewaschenen Niederschlag in ein Reagenzglas, fügt ein Kristall Silbernitrat hinzu, dann einige Tropfen Ammoniak und erhitzt durch Einstellen in heißes Wasser. Bei Anwesenheit von Weinsäure bildet sich am Boden des Reagenzglases ein deutlicher Silberspiegel.

6. Bleiacetat erzeugt in neutraler Lösung eine weiße, flockige Fällung von Bleitartrat, leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

7. Magnesiamixtur. Versetzt man nach I. v. Ferentzy[1]) eine konzentrierte Weinsäurelösung mit einem Überschuß von Magnesiamixtur, dann mit 10 *ccm* starkem Ammoniak und hierauf mit einem gleichen Volum Alkohol, schüttelt und läßt 12 Stunden stehen, so scheidet sich die Weinsäure quantitativ als basisches, kristallinisches Magnesiumtartrat ab, das in 50%igem Alkohol ganz unlöslich ist:

$$\begin{array}{l} \text{COO}' \\ | \\ (\text{CHOH})_2 \\ | \\ \text{COO}' \end{array} + 2\,\text{Mg}^{\cdot\cdot} + 2\,\text{NH}_3 + 2\,\text{H}_2\text{O} \rightarrow \begin{array}{l} \text{COO—Mg—OH} \\ | \\ (\text{CHOH})_2 \\ | \\ \text{COO—Mg—OH} \end{array} + 2\,\text{NH}_4$$

(Unterschied von Apfelsäure und Bernsteinsäure).

Verreibt man den mit 50%igem Alkohol gewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Silbernitratlösung im Reagenzglas mit einem Glasstab, fügt dann Ammoniak in geringem Überschuß hinzu und erwärmt auf ca. 60° im Wasserbade, so entsteht ein Silberspiegel.

[1]) Ch. Ztg. (1907), S. 1118.

Reaktionen auf trockenem Wege

Erhitzt man die freie Weinsäure auf 170° C, so schmilzt sie und wird bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von empyreumatischen (brenzlichen) Dämpfen (Geruch nach verbranntem Zucker) zersetzt.

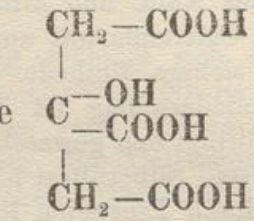
Die Alkalitartrate zersetzen sich ebenfalls beim Glühen unter Hinterlassung von Kohle und Alkalikarbonat. Der Glührückstand braust auf Zusatz von Säuren auf.

Das Ammontartrat hinterläßt nur Kohle; der Glührückstand braust auf Zusatz von Säuren nicht auf.

Die Tartrate der Erdalkalien hinterlassen neben Kohle Karbonat, bei stärkerem Glühen Oxyd.

Die Tartrate derjenigen Metalle, deren Oxyde durch Kohle zu Metall reduziert werden, hinterlassen Metall (Ag — Pb — Fe — Ni — Co — etc.).

Citronensäure



Die Citronensäure findet sich in dem Safte vieler Früchte. Sie ist eine dreibasische Säure, die in großen rhombischen Prismen mit 1 Molekül Wasser kristallisiert. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. Die Dissoziationskonstanten für die drei Stufen betragen nach J. M. Kolthoff:

$$K_1 = 8{\cdot}2 \cdot 10^{-4};\ K_2 = 5 \cdot 10^{-5};\ K_3 = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$$

Die Salze der Citronensäure heißen Citrate.

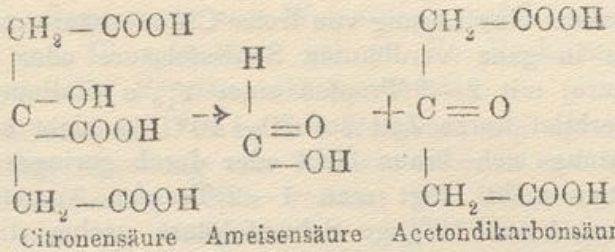
Löslichkeitsverhältnisse. Die Citrate der Alkalien sind leicht löslich in Wasser und bilden mit den Citraten der schweren Metalle, die an und für sich schwer bis unlöslich sind, leicht lösliche komplexe Salze, in deren Lösung Alkalihydroxyde, Alkalikarbonate, Ammoniak etc. keine Fällung hervorrufen.

Reaktionen auf nassem Wege.

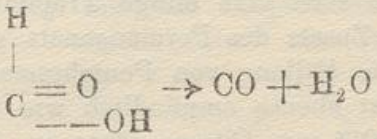
Man verwendet eine Lösung von Kaliumcitrat.

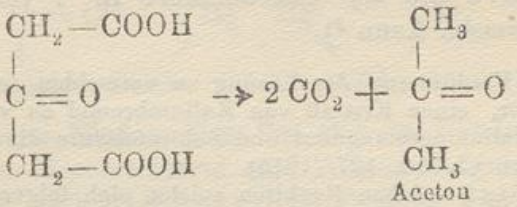
1. **Verdünnte Schwefelsäure** gibt keine Reaktion.

2. **Mit konzentrierter Schwefelsäure** erhitzt wird zunächst, wie bei den meisten α-Oxysäuren, Ameisensäure abgespaltet, die dann in CO und H_2O zerfällt; daneben wird Acetondikarbonsäure gebildet, die CO_2 und Aceton abspaltet:



Citronensäure Ameisensäure Acetondikarbonsäure





Aceton

Ein Teil der Citronensäure wird aber verkohlt und die Kohle wirkt reduzierend auf die Schwefelsäure, so daß SO_2 entwickelt wird.

3. **Silbernitrat** erzeugt in neutralen Lösungen eine flockige, weiße Fällung von Silbercitrat ($C_6H_5O_7Ag_3$), leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Durch Erhitzen der ammoniakalischen Lösung auf 60° C entsteht kein Silberspiegel (Unterschied von Weinsäure); erhitzt man aber die Lösung zum Sieden, so fällt nach und nach Silber aus.

4. **Barium- und Calciumchlorid** erzeugen in neutraler Lösung keine Fällung (Unterschied von Weinsäure). Fügt man aber zu der mit überschüssigem Chlorcalcium versetzten Lösung Ätznatron, so entsteht sofort eine flockige Fällung von tertiärem Calciumcitrat, unlöslich in Kalilauge, leicht löslich in Chlorammonium. Kocht man die chlorammoniumhaltige Lösung, so scheidet sich das Calciumcitrat kristallinisch aus und ist nun nicht mehr löslich in Chlorammonium.

5. **Kalkwasser** im Überschuß erzeugt in neutralen Citratlösungen keine Fällung, dagegen fällt in der Hitze dreibasisches Calciumcitrat als flockig weißer Niederschlag aus, der sich beim Abkühlen der Lösung fast vollständig wieder löst.

6. **Bleiacetat** fällt sowohl aus Lösungen der freien Säure, als aus denen der neutralen Salze weißes amorphes Bleicitrat $[(C_6H_5O_7)_2(Pb_3 + H_2O)]$.

7. **L. Stahres** Reaktion auf Citronensäure.[1])

[1]) L. Stahre, Z. f. analyt. Ch. 36, 195 (1897); ferner Alfred Wöhlk, ebenda 41, 77 (1902).

Man versetzt eine Lösung von freier Citronensäure in Wasser oder eines Citrats in ganz verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure (nicht Salzsäure) mit 2—5 Tropfen einer $^1/_{10}$ n Kaliumpermanganatlösung und erhitzt kurze Zeit auf 30—40° (ja nicht kochen!) Sobald die Lösung sich braun färbt oder durch geringes Ausscheiden von Braunstein trübt, fügt man 1—2 Tropfen Ammonoxalatlösung hinzu und ca. 1 *ccm* 10%ige Schwefelsäure, wobei die Flüssigkeit wasserhell wird Nun setzt man einige Tropfen Bromwasser[1]) hinzu, was besser vor dem Zusatz des Permanganats geschieht, wobei eine deutlich kristallinische Fällung von Pentabromaceton entsteht.

Die Reaktion ist ebenso empfindlich wie die folgende, indem man nach Wöhlk 0·3 *mg* Citronensäure in 1 *ccm* Wasser nach derselben nachweisen kann[2])

---

[1]) Um eine Verdünnung der Lösung zu vermeiden, empfiehlt R. Kunz anstatt Bromwasser, einen Kristall von Kaliumbromid zu verwenden, der bei Gegenwart von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure die nötige Brommenge liefert. Z. f. analyt. Ch 54, 127 (1915).

[2]) Bei der Stahreschen Reaktion spielen sich folgende Prozesse ab:

a) Durch das Kaliumpermanganat wird die Citronensäure, nach Wöhlk, bei 30—40° C unter Entwicklung von CO_2 zu Acetondikarbonsäure oxydiert:

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ |\ \ -OH \\ C\ \ -COOH \\ |\ \ \ \ \ \ \\ CH_2-COOH \end{array} + O \rightarrow CO_2 + H_2O + \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

Citronensäure — Acetondikarbonsäure.

b) Die Acetondikarbonsäure gibt mit Brom Pentabromaceton:

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} + 5\,Br_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 5\,HBr + \begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ C=O \\ | \\ CBr_3 \end{array}$$

Acetondikarbonsäure — Pentabromaceton.

Da aber die Acetondikarbonsäure, unter Abspaltung von CO_2, in der Kälte allmählich, in der Hitze rasch in Aceton übergeht,

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} \rightarrow 2\,CO_2 + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Acetondikarbonsäure — Aceton,

welches durch Bromwasser nicht bromiert wird, so ist es sehr wichtig, daß man die vorgeschriebene Temperatur von 30 bis 40° nicht überschreitet.

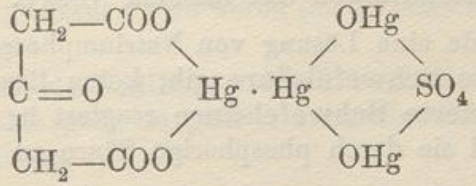
Die Citrate geben mit Brom ohne vorherige Oxydation mit Permanganat direkt Pentabromaceton:

$$\begin{array}{l} CH_2-COOK \\ |\ \ -OH \\ C\ \ -COOK \\ |\ \ \ \ \ \ \\ CH_2COOK \end{array} + 6\,Br_2 \rightarrow 3\,KBr + 3\,CO_2 + 4\,HBr + \begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ C=O \\ | \\ CBr_3 \end{array}$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Auch bei Gegenwart von Weinsäure, Apfelsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure gelingt die Reaktion leicht, nur muß man etwas mehr Permanganat anwenden.

8. **Merkurisulfat.** Denigès[1]) Reagens: 5 *g* Quecksilberoxyd löst man in einer Mischung von 100 *ccm* Wasser und 20 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure. Man versetzt die Citronensäure enthaltende Lösung mit $^1/_{20}$ Volumen des obigen Reagens, erhitzt zum Sieden und fügt dann drei bis zehn Tropfen einer $^1/_{10}$ n. Permanganatlösung hinzu. Es entsteht sofort eine weiße kristallinische Fällung:



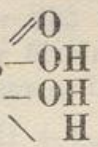
Der gewaschene Niederschlag löst sich in Natriumchloridlösung unter Bildung von Mercurichlorid und Acetondikarbonsäure, die mit wenig Ferrichlorid eine himbeerrote Färbung gibt. Die Reaktion ist sehr empfindlich; 0·5 *g* Citronensäure in 1 Liter geben die Reaktion noch deutlich.

Diese Reaktion ist keine spezifische Reaktion auf Citronensäure, da sie bei allen Katoverbindungen eintritt.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Citrate verhalten sich beim Glühen genau wie Tartrate.

Phosphorige Säure



Entstehung. Durch langsame Verbrennung von Phosphor an der Luft bildet sich das Phosphortrioxyd, das Anhydrid der phosphorigen Säure, das mit kaltem Wasser die phosphorige Säure liefert:

$$P_2O_3 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,PO_3H_3$$

Noch leichter erhält man sie durch Zersetzen der Trihalogenverbindungen mit Wasser:

$$PCl_3 + 3\,HOH \rightarrow 3\,HCl + PO_3H_3$$

Man entfernt die Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen und das Wasser durch Erhitzen auf 180°. Läßt man dann erkalten, so

[1]) Compt. end. 138, 32 und Z. f. analyt. Ch. 38 (1899), S. 718 und 40 (1901), S. 121.

erstarrt die Masse kristallinisch zu einer bei 70° schmelzenden, zerfließlichen Substanz. Die wässerige Lösung stellt eine mittelstarke zweibasische Säure dar, deren Dissoziationskonstanten die folgenden Werte haben:

$$K_1 = 5 \cdot 10^{-2};\ K_2 = 2 \cdot 20^{-5}$$

Löslichkeitsverhältnisse. Nur die Phosphite der Alkalien sind in Wasser löslich; in Säuren sind alle löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumphosphit.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** gibt keine Reaktion.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** reagiert in der Kälte nicht; in der Hitze wird sie durch phosphorige Säure zu schwefliger Säure reduziert.

$$PO_3H_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + H_2O + SO_2$$

3. **Silbernitrat** erzeugt zunächst eine weiße Fällung von Silberphosphit:

$$HPO_3'' + 2\,Ag^{\cdot} \rightarrow Ag_2HPO_3$$

welches bei Anwendung von konzentrierter Lösung schon in der Kälte, bei verdünnten Lösungen erst in der Wärme schwarzes metallisches Silber abscheidet:

$$Ag_2HPO_3 + H_2O \rightarrow 2\,H^{\cdot} + HPO_4'' + 2\,Ag$$

4. **Bariumchlorid** fällt weißes Bariumphosphit, löslich in allen Säuren.

5. **Bleiacetat** fällt weißes Bleiphosphit, unlöslich in Essigsäure.

6. **Merkurichlorid** wird in der Kälte durch phosphorige Säure langsam, in der Hitze rasch zu Merkurochlorid reduziert:

$$2\,HgCl_2 + HPO_3'' + H_2O \rightarrow 2\,H^{\cdot} + HPO_4'' + 2\,Cl' + Hg_2Cl_2$$

Ist die phosphorige Säure im Überschuß vorhanden, so geht die Reduktion in der Wärme (nicht in der Kälte) weiter, unter Abscheidung von grauem metallischen Quecksilber.

7. **Naszierender Wasserstoff** (Zink und Schwefelsäure) reduziert die phosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff,

$$H_3PO_3 + 6\,H \rightarrow 3\,H_2O + PH_3$$

der an seinem lauchartigen Geruch und seinem Verhalten zu Silberion erkannt werden kann. Mit verdünnter Silbernitratlösung entsteht schwarzes, sehr schwer lösliches, aber wenig beständiges Silberphosphid Ag_3P. Die Unbeständigkeit der Verbindung ist darauf zurückzuführen, daß das Kation der Verbindung viel elektropositiver ist als das Anion und somit dieses oxydieren kann, während das Silberion selbst zu Metall reduziert wird. Nach einigem Stehen findet

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

man in der Lösung neben grauem metallischen Silber phosphorige und Phosphorsäure

Festes Silbernitrat wird durch Spuren von Phosphorwasserstoff gelb gefärbt. Mit mehr Phosphorwasserstoff vertieft sich die Farbe und geht schließlich in Schwarz über. Vgl. das analoge Verhalten von AsH_3.

Zündet man das Gemisch von Phosphorwasserstoff und Wasserstoff, das man aus einer Röhre mit Platinspitze ausströmen läßt, an, so brennt er mit smaragdgrüner Flamme.[1])

8. Schweflige Säure wird durch phosphorige Säure zu Schwefelwasserstoff reduziert.

9. Konzentrierte Kalilauge. Kocht man ein Phosphit mit ganz konzentrierter Kalilauge[2]), so geht es unter Entwicklung von Wasserstoff in Phosphat über:

$$HPO_3'' + OH' \rightarrow PO_4''' + H_2$$

Mit verdünnter Kalilauge findet keine Wasserstoffentwicklung statt.

10. Jodlösung wird in bikarbonatalkalischer Lösung von Phosphiten rasch reduziert, in saurer Lösung dagegen nur sehr langsam (Unterschied von Hypophosphiten, die rascher in der sauren Lösung reduzieren).

Verhalten auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen der phosphorigen Säure tritt korrelative Oxydation und Reduktion zu Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff ein:

$$4\,H_3PO_3 \rightarrow 3\,H_3PO_4 + PH_3$$

Ganz analog verhalten sich die Phosphite:

$$8\,Na_2HPO_3 \rightarrow \underset{\text{Phosphat}}{4\,Na_3PO_4} + \underset{\text{Pyrophosphat}}{Na_4P_2O_7} + H_2O + 2\,PH_3$$

Metaphosphorsäure $(HPO_3)_n$.

Bildung: Durch Glühen von Phosphorsäure in der Platinschale erhält man die glasige Metaphosphorsäure von der Formel $(HPO_3)_n$. Je nach der Darstellung scheint der durch den Index n charakterisierte Polymerisationsgrad etwas variabel zu sein. Verschiedene Beobachtungen weisen auf einen Wert von $n = 4$ hin. Auch beim Lösen von Phosphorpentoxyd in kaltem Wasser wird Metaphosphorsäure erhalten.

---

[1]) Reaktion von Blondlot-Dusart, Z. f. anal. Ch., I, S. 29.

[2]) Es muß festes KOH vorhanden sein, sonst findet keine Wasserstoffentwicklung statt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Primäre Phosphate und „Phosphorsalz" gehen beim Glühen in Metaphosphat über:

$$NaH_2PO_4 \rightarrow H_2O + NaPO_3$$
$$NaNH_4HPO_4 \rightarrow H_2O + NH_3 + NaPO_3$$

In wässeriger Lösung ist die Metaphosphorsäure eine mittelstarke Säure. Die Hydratation geht schon in der Kälte, rascher in der Hitze vonstatten und führt schließlich zur Bildung von Orthophosphorsäure. Ob hierbei die Pyrophosphorsäure als Zwischenstufe gebildet wird, ist noch nicht genauer untersucht worden.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Metaphosphate der Alkalien und des Magnesiums sind löslich in Wasser; die übrigen Salze sind darin schwer- bis unlöslich, lösen sich aber leicht in Salpetersäure, überschüssiger Metaphosphorsäure und überschüssigem Alkalimetaphosphat.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriummetaphosphat.

1. **Schwefelsäure** gibt keine sichtbare Reaktion.

2. **Silbernitrat** fällt weißes Silbermetaphosphat, löslich in Ammoniak und Mineralsäure.

3. **Bariumchlorid** fällt flockiges weißes Bariummetaphosphat, löslich im Überschuß von Natriummetaphosphat.

4. **Kupfersulfat** fällt grünlichweißes Kupfermetaphosphat, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und Metaphosphat. In der Wärme wird der Niederschlag in Essigsäure schwerer löslich.

5. **Magnesiumchlorid** erzeugt auch in Gegenwart von Ammoniak und Ammonchlorid, weder in der Kälte noch beim Kochen eine Fällung (Unterschied von Orthophosphorsäure).

6. **Ammonmolybdat** erzeugt in der kalten salpetersauren Lösung keine Fällung. Bei vollkommener Abwesenheit von Orthophosphorsäure bleibt auch die Reaktion mit Strychninsalz aus (siehe Phosphorsäure).

7. **Naszierender Wasserstoff** reduziert die Metaphosphorsäure ebensowenig wie die Phosphorsäure.

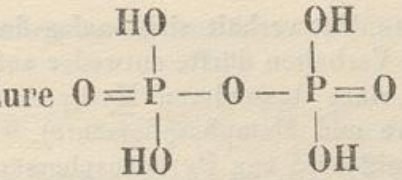
8. **Eiweißlösung** wird von Metaphosphorsäure oder essigsaurer Metaphosphatlösung noch in sehr verdünnten Lösungen koaguliert. Diese Reaktion weist auf die polymere Struktur der Metaphosphorsäure hin.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Alkalimetaphosphate bilden im geschmolzenen Zustand eine glasartige Masse, welche viele Metalloxyde mit charakteristischer Farbe unter Bildung von Orthophosphat auflöst (Phosphorsalzperlen, siehe Phosphorsäure). Durch Schmelzen mit Soda werden die Metaphosphate in Orthophosphate verwandelt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Pyrophosphorsäure



Die vierwertige Pyrophosphorsäure entsteht durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 213° C nach:

$$2\,H_3PO_4 \rightleftarrows H_4P_2O_7 + H_2O$$

Beim Stehen der wässerigen Lösung, rascher beim Kochen derselben erfolgt wieder Wasseraufnahme zur Rückbildung der Phosphorsäure. Die Pyrophosphorsäure bildet eine weiche glasige Masse. In wässeriger Lösung ist sie eine mittelstarke Säure mit ausgesprochen stufenweiser Dissoziation. Die vier Konstanten sind: $K_1 = 1{\cdot}4 \,.\, 10^{-1}$; $K_2 = 1{\cdot}1 \,.\, 1^{-2}$; $K_3 = 2{\cdot}9 \,.\, 10^{-7}$; $K_4 = 3{\cdot}6 \,.\, 10^{-9}$. Danach reagiert das Ion $H_2P_2O_7''$ neutral gegen Methylorange, das Ion HP_2O_7''' neutral gegen Phenolphtalein.

Die Salze der Pyrophosphorsäure erhält man durch Glühen der sekundären Phosphate:

$$2\,Na_2HPO_4 \rightleftarrows Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Löslichkeitsverhältnisse. Die Pyrophosphate der Alkalien sind löslich in Wasser, alle übrigen, besonders solche von vierwertigen Ionen sind darin schwer bis unlöslich. In Mineralsäure lösen sich alle Pyrophosphate, viele auch leicht in überschüssigem Pyrophosphat[1]).

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumpyrophosphat.

1. **Schwefelsäure** gibt keine sichtbare Reaktion.

2. **Silbernitrat** fällt flockiges, weißes $Ag_4P_2O_7$, löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

3. **Bariumchlorid** gibt einen flockigen, weißen Niederschlag unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren (Unterschied von Phosphorsäure).

4. **Magnesiumchlorid** erzeugt in der Kälte eine weiße Fällung, löslich in Essigsäure. Bei längerem Erhitzen der essigsauren Lösung auf dem Wasserbad wird alle Pyrophosphorsäure als Magnesiumsalz gefällt und löst sich dann auch beim Abkühlen nicht mehr in der Essigsäure, dagegen in überschüssigem Pyrophosphat.

[1]) Über die Löslichkeitsverhältnisse weiterer Pyrophosphate orientiert R. Schenck in Abegg, Handbuch III, 3, S. 445.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

5. **Zinksulfat** verhält sich analog dem Magnesiumchlorid. Dieses merkwürdige Verhalten dürfte entweder auf der Bildung einer isomeren Form oder eines besonderen Hydrates beruhen (Unterschied von Phosphorsäure und Metaphosphorsäure).

6. **Eiweiß** wird von Pyrophosphorsäure nicht koaguliert (Unterschied von Metaphosphorsäure).

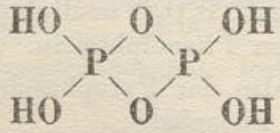
7. **Ammonmolybdat** erzeugt in der Kälte keine Fällung. Schon nach kurzem Erwärmen aber ist genügend Phosphorsäure gebildet, um Gelbfärbung und bald darauf Fällung von Ammonphosphormolybdat zu geben.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Schmelzen mit Soda gehen die Pyrophosphate in Orthophosphate über:

$$Na_4P_2O_7 + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,Na_3PO_4 + CO_2$$

Unterphosphorsäure[1])



Die Unterphosphorsäure bildet sich bei der Oxydation von feuchtem, weißem Phosphor an der Luft neben Phosphorsäure, phosphoriger und unterphosphoriger Säure. Reichliche Mengen davon entstehen aber nur bei einer Temperatur von ca. 5° C. Aus dem Gemisch der Säuren kristallisiert das relativ schwer lösliche Natriumsubphosphat allein aus.

Außerdem entsteht Unterphosphorsäure bei der Oxydation des weißen Phosphors mit Silbernitrat und Kupfernitrat.

Für die Darstellung eignet sich besonders die Methode von Probst[2]). Man trägt in eine Lösung von 0·2 Molen NaOH und 1·5 Molen Natriumhypochlorid im Liter roten Phosphor portionenweise bei 5° C ein und isoliert das Natriumsalz. Wichtig ist dabei genaues Einhalten der Konzentrations- und Temperaturverhältnisse.

Eigenschaften. Die Unterphosphorsäure ist ein viel schwächeres Reduktionsmittel als die phosphorige und unterphosphorige Säure.

Die weitgehende Analogie in der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen der Unterphosphorsäure und der Pyrophosphorsäure sowie kryoskopische Messungen an Unterphosphorsäurelösungen sprechen für die bimolekulare Formel $H_4P_2O_7$. Endgültig bewiesen wird diese Formel durch Aufnahme der Neutralisationskurve, aus der deutlich ersichtlich ist, daß die Unterphosphorsäure vierbasisch ist[3]).

---

[1]) Die Unterphosphorsäure wurde von Salzer entdeckt. A. **187**, 322 (1877), **194**, 30 (1878), **211**, 26 (1882).

[2]) Zeitschr. anorg. Chem. **179**, 155–60 (1929).

[3]) W. D. Treadwell und G. Schwarzenbach, Helv. **11**, 405 (1929).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Dissoziationskonstanten berechnen sich aus der Neutralisationskurve zu:

$$K_1 \geqq 10^{-2\cdot2},\ K_2 = 10^{-2\cdot81},\ K_3 = 10^{-7\cdot27},\ K_4 = 10^{-10\cdot03}$$

Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit und die geringe Säureempfindlichkeit der Salze der Unterphosphorsäure mit vierwertigen Kationen.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Silbernitrat** fällt rein weißes $Ag_4P_2O_6$ (Unterschied von Orthophosphorsäure), das in der Hitze rasch, in der Kälte beim Stehen bräunlich wird, ohne daß dabei das Silber reduziert wird (Unterschied von phosphoriger und unterphosphoriger Säure). Der Niederschlag ist in Essigsäure unlöslich, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich.

2. **Bariumchlorid** fällt weißes Salz, unlöslich in Essigsäure (Unterschied von Phosphorsäure), löslich in Mineralsäuren.

3. **Titanisulfat** fällt weißes Salz, schwer löslich in konzentrierten Mineralsäuren.

4. **Titanosulfat** fällt violettes Salz, löslich in Säuren.

5. **Uranylacetat** fällt gelbes Salz, löslich in verdünnten Säuren.

6. **Uranosulfat** fällt weißes Salz, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in starken Säuren.

7. **Thornitrat** fällt weißes Salz, auch in ganz konz. Säuren schwer löslich.

Die Reaktionen 2, 4, 5 und 6 fallen in $\frac{1}{100}$ n-Lösung noch positiv aus, nicht aber in $\frac{1}{1000}$ n-Lösung.

Die Reaktionen 1, 3 und 7 erhält man noch in $\frac{1}{1000}$ n-Lösung.

8. **Oxydation.** Brom und Kaliumpermanganat werden erst in der Hitze langsam entfärbt.

9. **Eiweißlösung** wird nicht koaguliert (Unterschied von Metaphosphorsäure).

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die neutralen wasserfreien Salze geben beim Glühen unter Luftabschluß Pyrophosphat und Metallphosphid. Die wasserhaltigen Salze entwickeln Phosphorwasserstoff und Wasserstoff.

Jodsäure HJO_3.

Vorkommen. Im Chilisalpeter und in geringer Menge im Meerwasser als Natriumjodat. Die beim Raffinieren des rohen Chilisalpeters verbleibende Mutterlauge enthält bis zu 25% Natriumjodat.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Bildung. Die freie Säure entsteht durch Oxydation von Jod mit den stärksten Oxydationsmitteln, z. B. durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure. Die Säure bildet wenig beständige, rhombische Kristalle, die bei 160° C Wasser abgeben und in das beständigere Anhydrid J_2O_5 übergehen, das ein weißes Pulver darstellt. In wässeriger Lösung ist Jodsäure eine starke Säure, die leicht saure Salze, wie z. B. das KJO_3, HJO_3 liefert, was darauf hindeutet, daß die Säure Doppelmoleküle $H_2J_2O_6$ bildet.

Viel leichter als in saurer Lösung werden Jodide in alkalischer und neutraler Lösung zu Jodaten oxydiert. Charakteristisch ist die Unbeständigkeit der Hypojodite, die schon in der Kälte rasch in Jodat und Jodid zerfallen nach:

$$3\,JO' \rightarrow JO_3' + 2\,J'$$

Mit Jodion erfolgt in saurer Lösung Jodausscheidung nach der umkehrbaren Reaktion

$$JO_3' + 6\,H^{\cdot} + 5\,J' \rightleftarrows 3\,H_2O + 3\,J_2$$

Werden durch Zusatz von Alkali die Wasserstoffionen entfernt, so verläuft die Reaktion von rechts nach links.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Jodate der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen Jodate sind darin schwer bis unlöslich.

Löslichkeit von einigen Jodaten in je 100 *g* Wasser von 20° C:

$Mg(JO_3)_2 \cdot 4\,aq$	7·7 *g*	$AgJO_3$	0·0039 *g*
$Ca(JO_3)_2 \cdot 6\,aq$	0·28 *g*	$TlJO_3$	0·0578 *g*
$Sr(JO_3)_2$	—	$Pb(JO_3)_2$	0·0018 *g*
$Ba(JO_3)_2$	0·022 *g*	$La(JO_3)_3$	0·168 *g* (bei 25° C)

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Schwefelsäure,** weder verdünnte noch konzentrierte, wirkt bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln zersetzend auf Jodsäure ein.

2. **Silbernitrat** fällt weißes, käsiges Silberjodat, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak. Durch Erhitzen des Silberjodats mit Salzsäure wird Chlor und Chlorjod entwickelt, während das Silber als Silberchlorid zurückbleibt:

$$AgJO_3 + 6\,H^{\cdot} + 6\,Cl' \rightleftarrows AgCl + Cl_2 + JCl_3 + 3\,H_2O$$

3. **Bariumchlorid** fällt weißes Bariumjodat.

4. **Bleiacetat** fällt weißes Bleijodat.

5. **Thoriumnitrat** fällt weißes kristallinisches Thoriumjodat, fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure. (Wesentlich leichter löslich sind die Jodate der seltenen Erden.)

Bemerkung. Die schwer löslichen Jodate sind wegen der Stärke der Jodsäure allgemein wenig säureempfindlich.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

6. Reduktionsmittel:

a) Jodion reduziert in saurer Lösung unter Abscheidung von Jod nach

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

b) Schweflige Säure in unzureichender Menge reduziert ebenfalls unter Jodausscheidung; ein Überschuß reduziert weiter bis zum Jodid ohne vorübergehender Jodausscheidung.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Auf der Kohle erhitzt, verpuffen die Jodate, aber weniger lebhaft als die Chlorate; durch Erhitzen werden alle zersetzt, teils mit, teils ohne Jodausscheidung. So zerfallen die neutralen Jodate der Alkalien glatt in Jodid und Sauerstoff, während die Bijodate hiebei Jod abscheiden:

$$2\,KJO_3 \rightarrow 2\,KJ + 3\,O_2$$
$$4\,[KJO_3, HJO_3] \rightarrow 4\,KJ + 11\,O_2 + 2\,H_2O + 2\,J_2$$

Gruppe IV.

Silbernitrat erzeugt in neutraler Lösung gefärbte Niederschläge, löslich in Salpetersäure.

Bariumchlorid erzeugt ebenfalls in Salpetersäure lösliche Fällungen.

Phosphorsäure $O=P\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$

Die Orthophosphorsäure oder Phosphorsäure wird durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure erhalten. Durch Lösen von Phosphorpentoxyd in Wasser entsteht zunächst Metaphosphorsäure, die dann aber beim Kochen rasch unter Wasseraufnahme in die Orthophosphorsäure übergeht. Bei 150° C eingedampft, erhält man die Säure als sirupöse Flüssigkeit, die allmählich zu rhombischen Kristallen erstarrt vom Schmelzpunkt 38·6° C.

Von der konzentrierten Säure wird Zellulose in der Kälte unter Abbau gelöst. In der Hitze greift die konzentrierte Säure Glas und Porzellan stark an. Die Phosphorsäure ist eine mittelstarke Säure mit ausgesprochen stufenweiser Dissoziation. Die drei Dissoziationskonstanten der Säure sind: $K_1 = 10^{-1{\cdot}96}$, $K_2 = 10^{-6{\cdot}7}$, $K_3 = 10^{-12{\cdot}44}$. Dementsprechend bildet die Phosphorsäure Mono-, Di- und Trimetallsalze mit den Anionen H_2PO_4', HPO_4'' und PO_4'''. Den Dissoziationskonstanten entsprechend sind die Alkalisalze des Monophosphations

gegen Methylorange neutral. Die Alkalisalze des Diphosphations sind gegen Phenolphtalein neutral, während das Triphosphation nur in starker Lauge beständig ist. In verdünnter Lösung erfolgt praktisch quantitative Hydrolyse nach

$$PO_4''' + HOH \rightleftarrows HPO_4'' + OH'$$

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Dinatriumphosphat.

1. **Schwefelsäure**, verdünnte und konzentrierte, bewirkt keine sichtbare Reaktion. Die Phosphorsäure wird aus ihren Salzen freigesetzt.

2. **Silbernitrat** erzeugt eine gelbe Fällung von tertiärem Silberphosphat (Unterschied von Meta- und Pyrophosphorsäure):

$$HPO_4'' + 3\,Ag^{\cdot} \rightleftarrows H^{\cdot} + Ag_3PO_4$$

leicht löslich in Mineralsäure und Ammoniak. Die Fällung ist also nur in neutraler Lösung quantitativ.

3. **Bariumchlorid** fällt weißes, sekundäres Bariumphosphat:

$$HPO_4'' + Ba'' \rightarrow BaHPO_4$$

Bei Gegenwart von Ammoniak fällt das tertiäre Salz:

$$2\,HPO_4'' + Ba'' + 2\,OH' \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 + 2\,H_2O$$

Das Bariumphosphat sowie das entsprechende Calcium- und Strontiumsalz sind leicht löslich in Mineralsäuren und auch in Essigsäure (Unterschied von den Kationen der dreiwertigen Metalle, der um so prägnanter wird, je edler das Kation ist).

4. **Magnesiamixtur** (eine ammoniakalische Lösung von Ammonchlorid und Magnesiumchlorid) fällt auch noch aus sehr verdünnten Lösungen weißes kristallinisches Magnesiumphosphat $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$

$$HPO_4'' + Mg'' + NH_3 \rightarrow MgNH_4PO_4$$

praktisch unlöslich in verdünntem, ca. 2%igem Ammoniak, leicht löslich dagegen selbst in ganz schwachen Säuren.

5. **Ferrichlorid** erzeugt auch noch in essigsaurer Lösung eine gelblichweiße Fällung von tertiärem Ferriphosphat:

$$HPO_4'' + Fe''' \rightleftarrows H^{\cdot} + FePO_4$$

Die freiwerdenden Wasserstoffionen hemmen die vollständige Fällung. Zusatz von Mineralsäure löst den Niederschlag. Stumpft man aber die freie Säure durch vorsichtigen Zusatz von Natriumacetat bis auf $p_H = 3 - 4$ ab, so wird die Fällung quantitativ.

Ein großer Überschuß an Ferrichlorid wirkt lösend durch seine Azidität; ein großer Überschuß an Alkaliacetat wirkt in der Kälte lösend durch Bildung von Ferriacetatkomplexen (siehe Seite 142). Man führt daher die Fällung bei Siedehitze mit möglichst geringem

Überschuß an Ferrichlorid aus und filtriert die heiße Lösung, so erhält man ein von Eisen und Phosphorsäure freies Filtrat.

6. **Wismutnitrat** fällt einen seidenglänzenden weißen, kristallinen Niederschlag von tertiärem Salz, der in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich ist.

7. **Ammonmolybdat** in großem Überschuß fällt aus salpetersaurer Lösung, in der Kälte nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen, gelbes, kristallinisches Ammoniumphosphormolybdat:

$$H_2PO_4' + 22\,H^{\cdot} + 12\,MoO_4'' + 3\,NH_4^{\cdot} \rightarrow 12\,H_2O + (NH_4)_3PO_4,\ 12\,MoO_3$$

Der Niederschlag enthält je nach der Darstellung wechselnde Mengen von Kristallwasser und freie Salpetersäure, die beide bei 160° C vollständig entweichen.

Diese Reaktion ist derjenigen auf Arsensäure völlig analog mit dem Unterschied, daß das Ammoniumarsenmolybdat nur in der Siedehitze rasch entsteht. Anwesenheit von einem großen Überschuß an Ammoniumnitrat begünstigt in hohem Maße die Bildung des Niederschlages.

Der Niederschlag löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak bei einer Alkalität, die dem Umschlagspunkt des Phenolphtaleins entspricht:

$$(NH_4)_3PO_4,\ 12\,MoO_3 + 23\,OH' \rightarrow 12\,MoO_4'' + 11\,H_2O + HPO_4'' + 3\,NH_4^{\cdot}$$

Die Bildung der komplexen Molybdänphosphorsäure (Heteropolysäure), die dem Niederschlag zugrunde liegt, zeigt sich durch intensive Gelbfärbung der Lösung an. Für die Anwesenheit der Phosphorsäure ist dieselbe aber noch nicht charakteristisch, da analog gebaute Heteropolysäuren von gelber Farbe auch mit Arsensäure und Kieselsäure gebildet werden.

Wird das Ammonium in dem Niederschlag durch andere geeignete Kationen ersetzt, so läßt sich die Empfindlichkeit der Reaktion noch gewaltig steigern. Wesentlich empfindlicher wird die Reaktion z. B. mit Rubidium-, Cäsium- und vor allem mit Strychninsalzen.

Versetzt man eine hochverdünnte salpetersaure Phosphatlösung mit einem Überschuß von Ammonmolybdat und Strychninsulfat, so entsteht selbst in den verdünntesten Lösungen eine weiße Trübung, die sich als flockiger Niederschlag langsam absetzt. Die Reaktion eignet sich zum Nachweis der Phosphorsäure im Trinkwasser. Über die Ausführung der Reaktion als nephelometrische Methode vgl. Kleinmann, Biochem. Zeitschr. 147, 43 (1926).

8. **Reduktionsmittel.** Die Reduktion der Molybdatstufe zu dem äußerst farbkräftigen Molybdänblau, erfolgt bei der Phosphormolybdänsäure (und allgemein bei den komplexen Molybdänsäuren) viel leichter

als beim einfachen Molybdat. Bei passender Wahl des Reduktionsmittels und der Versuchsbedingungen wird nur die Molybdänphosphorsäure reduziert, nicht aber das einfache Molybdat, so daß die Blaufärbung als empfindlicher Nachweis für die Phosphorsäure dienen kann.[1])

Zur Ausführung der Reaktion verwendet man:

a) Ein Gemisch von 100 *ccm* 100%iger, reinster Ammonmolybdatlösung, die mit 300 *ccm* 50 volumprozentiger Schwefelsäure verdünnt wird.

b) Eine frisch bereitete Stannochloridlösung, erhalten durch Lösen von 0·1 *g* Zinn in 2 *ccm* reinster konz. Salzsäure. Zur Beschleunigung der Auflösung empfiehlt sich der Zusatz von 1 Tropfen 4%iger Kupfersulfatlösung. Nach der Auflösung verdünnt man mit Wasser auf 10 *ccm* und bewahrt die Lösung in einem geschlossenen Gefäß auf zur Vermeidung von Oxydation durch den Luftsauerstoff.

Zur Prüfung auf Phosphorsäure versetzt man mit 1—2 *ccm* Molybdatlösung und 2—3 Tropfen Stannochlorid, verdünnt noch mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen und beobachtet während 1—2 Minuten. Blaufärbung zeigt Phosphorsäure an. Der Blindversuch mit den Reagenzien darf nur eine schwach blaustiche Lösung ergeben. Wenn die Blindprobe deutliche Blaufärbung geben sollte, sind die Reagenzien zu erneuern. Vgl. auch die analoge Prüfung auf Kieselsäure.

Die Phosphorsäure selbst läßt sich auch durch naszierenden Wasserstoff nicht reduzieren (Unterschied von unterphosphoriger und phosphoriger Säure).

9. **Bleiacetat** fällt weißes tertiäres Bleiphosphat, faßt unlöslich in Essigsäure.

10. **Merkuronitrat** fällt weißes Merkurophosphat, unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren.

11. **Zinksulfat** fällt weißes, flockiges Zinkphosphat, leicht löslich in Essigsäure. Beim Kochen der Lösung scheidet sich der Niederschlag nicht wieder aus (Unterschied von Pyrophosphorsäure).

In ammoniakalischer, ammonchloridhaltiger Lösung entsteht beim Erwärmen grobkristallinisches Zinkammoniumphosphat $ZnNH_4PO_4$.

12. **Metazinnsäure** Trägt man in eine stark salpetersaure Lösung eines Phosphats, die möglichst frei von Chloriden sein soll, eine Suspension von Metazinnsäure ein, so adsorbiert diese beträchtliche Mengen der Phosphorsäure. Mit einem großen Überschuß an Metazinnsäure kann die Phosphorsäure quantitativ gefällt und auf diese Weise von den anwesenden Kationen getrennt werden.

Nach A. Reynoso[2]) kann man das Fällungsmittel, die Meta-

[1]) R. P. Bell und Doisy, Journ. of biol. Chem. **44**, 55 (1920). Für weitere Literatur siehe Mikrochemie 5, 140 (1929) und Hugo Freund, Wetzlar, Leitfaden der kolometrischen Methoden.

[2]) J. prakt. Ch. **54**, 261 (1851).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

zinnsäure in der salpetersauren Phosphatlösung erzeugen, indem man einen Überschuß von metallischem Zinn darin auflöst. Zu dem Zweck dampft man die Lösung zweimal mit je 10 *ccm* konz. HNO_3 zur Trockene, um die Chloride in Nitrate zu verwandeln, nimmt den Rückstand mit ca. 10 *ccm* konz. HNO_3 auf und trägt nach und nach 1 *g* chemisch reines Zinn in die Lösung ein, das sich rasch unter Bildung von Metazinnsäure löst. Man kocht die Lösung noch etwas ein und spült dann den Niederschlag mit 100 *ccm* Wasser in einen engen Zylinder, in welchem man über Nacht absitzen läßt. Die überstehende Lösung, welche nun frei von Phosphorsäure ist, wird nun vorsichtig abgehebert.

Einfacher gestaltet sich die Entfernung von Phosphorsäure, wenn man nach dem Vorschlag von W. Mecklenburg[1]) die Lösung mit einer Suspension von fertig gebildeter Metazinnsäure behandelt.

Zu dem Zweck fügt man zu der Lösung, die auf 100 *ccm* ca. 15 *ccm* konz. HNO_3 enthalten soll, ca. 1—2 *g* Zinndioxydhydrat, erhitzt eine Viertelstunde zum lebhaften Sieden, läßt etwas absitzen und filtriert durch ein gewöhnliches Filter. Das Filtrat wird in derselben Weise mit einer neuen Probe von Zinnsäurehydrat behandelt, bis mit Ammonmolybdat keine Phosphorsäure mehr in der Lösung nachgewiesen werden kann.

Von dem Zinnsäuregel werden von den Kationen Eisen und Titan leicht zurückgehalten. Man prüft daher einen Teil des Zinnsäuregels mit Ferrocyan auf Ferriion, und einen anderen Teil mit Wasserstoffsuperoxyd auf Titanion.

Zur Darstellung des Zinnsäurehydrats verfährt man nach W. Mecklenburg wie folgt: In eine Lösung von 75 *ccm* konz. HNO_3, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, trägt man bei 0° C 15 *g* granuliertes Zinn unter lebhaftem Umschütteln portionenweise ein. Hierauf gießt man die erhaltene kolloidale Lösung in 1 *l* Wasser, wobei sich Zinndioxydhydrat quantitativ ausscheidet. Man läßt den Niederschlag absitzen, wäscht mehrmals durch Dekantieren und schließlich auf einem Filter bis fast zum Verschwinden der sauern Reaktion mit heißem Wasser. Den gallertigen Niederschlag läßt man nun abtropfen und bewahrt ihn in einer weithalsigen Flasche in feuchtem Zustand auf.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Tertiären Alkaliphosphate schmelzen ohne Zersetzung, die sekundären Salze unter Wasserabgabe und Bildung von Pyrophosphat, die primären Salze unter Bildung von glasigem Metaphosphat.

Das $NaNH_4HPO_4$, 4 H_2O, das sog. Phosphorsalz verhält sich we-

[1]) Z. anal. Ch. 52, 293 (1913).

gen der Zersetzlichkeit des Ammoniums beim Erhitzen wie ein primäres Alkaliphosphat und bildet dementsprechend Metaphosphat $NaPO_3$. Beim Glühen einer kleinen Probe Phosphorsalz am Platindraht erhält man einen Tropfen Metaphosphatglas, die sog. Phosphorsalzperle, welche die Eigenschaft besitzt, manche Metalloxyde unter Bildung von gefärbten Orthophosphaten zu lösen, z. B.:

$$NaPO_3 + CuO \rightarrow NaCuPO_4 \text{ (blaue Perle)}$$

Wasserfreie Phosphate werden beim Erhitzen mit Magnesium zu Phosphiden reduziert. Beim Anhauchen bildet sich dann durch die Wirkung der Feuchtigkeit Phosphorwasserstoff, leicht erkenntlich an dem lauchartigen Geruch:

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

Phosphor P. At.-Gew. = 31·04.

Ordnungszahl 15; Wertigkeit 3 und 5; Umwandlungswärme P, weiß in P, rot = 3·7 Kal.

	P, weiß	P, rot	P, metallisch
Dichte	1·83	2·15—2·34	2·33
Atomvolumen	17·34	14·44—13·26	13·32
Schmelzpunkt	44·2	592 unter Druck	—

Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nur in Form von Phosphaten, von denen das Calciumphosphat das wichtigste ist. Hexagonal kristallisierend kommt es als Apatit $Ca_5(Cl,F)\ (PO_4)_3$ und in unreinem Zustand als Phosphorit vor. Die Phosphate sind notwendige Pflanzennährstoffe. Man findet sie daher allgemein in der Ackererde. Das Calciumphosphat bildet in der Hauptsache den mineralischen Bestandteil der Zähne und Knochen.

Eigenschaften. Der Phosphor kommt in einer weißen und giftigen Form vor, die sehr reaktionsfähig ist und außerdem in weniger reaktionsfähigen Modifikationen von roter bis schwarzer Farbe, die nicht giftig sind. Die sämtlichen Modifikationen liefern beim Verdampfen identischen Dampf, der aus P_4-Molekülen besteht. Bei der Kondensation des Dampfes entsteht primär der weiße giftige Phosphor, als eine bei Zimmertemperatur metastabile Form. Die Umwandlung in den roten Phosphor erfolgt unter dem Einfluß von Licht schon bei Zimmertemperatur, unter dem Einfluß von Katalysatoren, wie z. B. Jodphosphor, wird die Umwandlung wenig über 100° C merklich, rasch geht die Umwandlung unterhalb vom Siedepunkt des Phosphors, im Bereich von 250—260° C oder bei höherer Temperatur unter Druck.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Der weiße Phosphor schmilzt bei 44° C und entzündet sich an der Luft in der Nähe von 60° C. Um die Oxydation zu verhindern, bewahrt man ihn unter Wasser auf.

In Lösungsmitteln von geringer dielektrischer Konstante, also hauptsächlich organischen Flüssigkeiten, ist der weiße Phosphor im Gegensatz zu der roten und metallischen Modifikation beträchtlich löslich. Den großen Unterschieden der Löslichkeit entsprechend, zeigt der weiße Phosphor auch bei weiten den tiefsten Schmelzpunkt und Siedepunkt der verschiedenen Phosphormodifikationen. In der folgenden Tabelle sind einige Löslichkeitsdaten vom weißen Phosphor zusammengestellt.

Löslichkeit des weißen Phosphors.

Lösungsmittel	Löslichkeit in Gewichtsprozenten	Temperatur
Schwefelkohlenstoff	89·8	10
Benzol	3·1	18
Paraffin	1·55	15
Äthyläther	1·23	15·5
Äthylalkohol, absolut	0·31	Zimmertemp.
Essigsäure	0·105	15

Durch Salpetersäure und Chlorwasser wird der weiße Phosphor leicht zu Phosphorsäure oxydiert. Auffallend langsam erfolgt die Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure.

An feuchter Luft oxydiert sich der weiße Phosphor ziemlich rasch unter Bildung von unterphosphoriger und phosphoriger Säure. Bei Temperaturen wenig über 0° C entsteht hauptsächlich Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$.

Gibt man zu einer Lösung von weißem Phosphor in Benzol oder Schwefelkohlenstoff verdünntes Silbernitrat, so entsteht an der Grenze der beiden Lösungen sofort ein flockiger Niederschlag von schwarzem Silberphosphid (sehr empfindliche Reaktion). Der Niederschlag zersetzt sich allmählich zu grauem, metallischem Silber und Oxysäuren des Phosphors. Dementsprechend wird feuchtes Silbernitratpapier auch von Phosphordämpfen gebräunt[1]).

Charakteristisch für den weißen Phosphor ist seine Zersetzung durch heiße konzentrierte Kalilauge, wobei Phosphorwasserstoff und Hypophosphit gebildet werden.

Der rote Phosphor unterscheidet sich vom weißen Phosphor durch seine Unlöslichkeit in Benzol und Schwefelkohlenstoff und seine Indifferenz gegen Kalilauge. Er oxydiert sich nicht an der

[1]) Diese sehr empfindliche Reaktion rührt von Scheurer her. Ann. Ch. u. Phys. 112, 214 (1859).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Luft, leuchtet daher nicht im Dunkeln und entzündet sich erst bei 256° C. Von Salpetersäure wird er leicht zu Phosphorsäure, von Hypochloritlösung weitgehend zu Subphosphat oxydiert.

Den hellroten Phosphor erhält man nach Schenk[1]) durch stundenlanges Erhitzen einer Auflösung von weißem Phosphor in Phosphorbromür am Rückflußkühler. Der so ausgeschiedene Phosphor ist von hellroter Farbe, nicht giftig, aber von großer Reaktionsfähigkeit, wodurch er sich von dem roten Phosphor unterscheidet; so löst er sich in konzentrierter Kali- oder Natronlauge unter stürmischer Entwicklung von Phosphorwasserstoff, ja noch leichter als der weiße Phosphor. Mit starkem Ammoniak übergossen färbt er sich schwarz.

Den schwarzen Phosphor erhält man, indem man roten Phosphor und Blei im zugeschmolzenen Rohr auf Rotglut erhitzt und die Masse nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei das Blei gelöst wird und der schwarze Phosphor zurückbleibt, der beim Erhitzen auf 360° C über die Dampfphase wieder in farblosen Phosphor verwandelt werden kann.

Der Phosphor kommt in vielen organischen Substanzen vor. Um ihn darin nachzuweisen, erhitzt man die Verbindung im Rohr mit rauchender Salpetersäure, wobei die organische Verbindung zerstört und der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert wird, die man mittels der oben geschilderten Reaktionen nachweist.

Nachweis des weißen giftigen Phosphors nach E. Mitscherlich.[2])

Dieser sehr empfindliche Nachweis gründet sich darauf, daß weißer Phosphor an feuchter Luft im Dunkeln leuchtet. Die Reaktion ist so empfindlich, daß man sie benützt, um Phosphor bei Vergiftungsfällen nachzuweisen.

Ausführung. Die Speisereste oder auch die feinzerschnittenen Leichenteile werden in dem ca. 1 Liter fassenden Kolben K (Fig. 27) mit so viel Wasser versetzt, bis ein dünner Brei entsteht. Dann fügt man unter Schütteln bis zur schwach sauren Reaktion, um etwa vorhandenes Ammoniak zu binden, Weinsäure hinzu, setzt das Rohr R auf und erhitzt zum Sieden. Diese Operation nimmt man in einem dunklen Raum vor. Bei Anwesenheit von nur wenigen Milligrammen Phosphor wird beim Eintreten der Dämpfe in das Kühlrohr A eine grünlich leuchtende Zone entstehen. Dies erfolgt an der Stelle, wo der Phosphordampf mit der Luft im Kühlrohr in Berührung kommt. Bei größeren Phosphormengen enthält das Destillat im Kölbchen B kleine Phosphorkügelchen, die durch schwaches Erhitzen und Umschwenken des Kölbchens zu größeren

[1]) Schenk, B. 36 (1903), S. 979.
[2]) Journ. f. pr. Ch. 66 (1855), S. 238

Tröpfchen zusammenfließen; auch enthält die wässerige Lösung phosphorige Säure, die nach der Methode von Blondlot-Dusart (vgl. S. 392) nachgewiesen werden kann.

Tritt das Leuchten während der Destillation im Dunkeln auf, so ist die Anwesenheit des weißen Phosphors wahrscheinlich, aber nicht bewiesen, denn auch das Phosphorsulfür (P_4S_3), das als Ersatz für Phosphor zur Herstellung von Zündhölzern vielfach verwendet

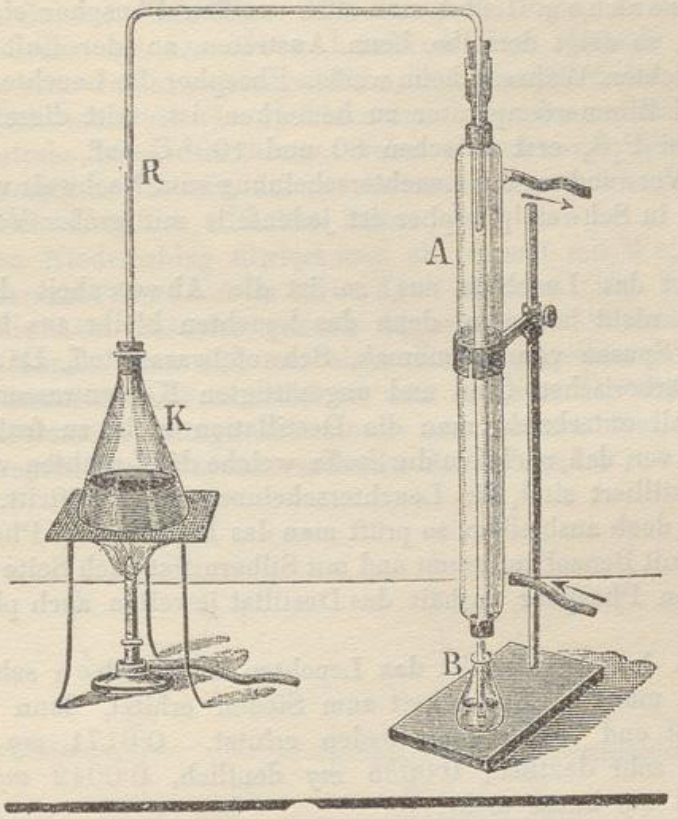


Fig. 27.

wird, leuchtet zuweilen im Mitscherlichschen Apparat,[1]) namentlich, wenn man nach Mai und Schaffer der Flüssigkeit etwas Zinkoxyd zusetzt, um etwa sich bildenden H_2S, der das Leuchten verhindert, zu binden. Aber auch ohne Zusatz von Zinkoxyd leuchten,

[1]) I. Mai und F. Schaffer, B. B. 1903, S. 870; ferner Leo Vignon, Bull. Soc. chim. [3] 33 (1905), S. 805, und R. Schenk und E. Scharff, B. B. 1906, S. 1522. Ich möchte bemerken, daß nicht alle P_4S_3 Präparate des Handels im Mitscherlichschen Apparat leuchten. Eine von Kahlbaum bezogene Probe zeigte nicht das geringste Leuchten weder beim Kochen mit Wasser, noch mit konzentrierter Kochsalzlösung. Das Präparat enthielt nach G. Inhelder P = 55·82; S = 44·14, statt P = 56·34; S = 43·66.

nach unserer Erfahrung, manche Präparate, die keinen freien Phosphor enthalten. Da Phosphorsulfür schwer von Wasser benetzt wird, schwimmt es oft auf der Oberfläche der Flüssigkeit, gelangt an die Wandung des Destillierkolbens oberhalb der Flüssigkeit und kann, infolge Überhitzung in Schwefel und Phosphor zersetzt werden und ein Leuchten verursachen. In solchen Fällen ist es zu empfehlen, den Kolben nicht direkt, sondern durch Einleiten von Wasserdampf zu erhitzen.

Bemerkung Leitet man über weißen Phosphor einen Stickstoffstrom, so zeigt derselbe beim Austreten an der Luft ein deutliches Leuchten. Während beim weißen Phosphor die Leuchterscheinung schon bei Zimmertemperatur zu bemerken ist, tritt diese nach Ch. Beeli bei P_4S_3 erst zwischen 80 und 100° C auf.

Die Verwendung der Leuchterscheinung zum Nachweis von gelbem Phosphor in Schwefelphosphor ist jedenfalls mit großer Vorsicht anzuwenden.

Bleibt das Leuchten aus, so ist die Abwesenheit des weißen Phosphors nicht bewiesen, denn das Leuchten bleibt aus bei Gegenwart von Spuren von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Dämpfen von Alkohol, ätherischen Ölen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. In diesem Fall unterbricht man die Destillation nicht zu früh, denn oft kommt es vor, daß, nachdem die Stoffe, welche das Leuchten verhindern, hinüberdestilliert sind, die Leuchterscheinung später auftritt. Sollte sie aber dann doch ausbleiben, so prüft man das Destillat auf Phosphor, indem man mit Benzol aufnimmt und mit Silbernitrat nach Seite 389 prüft.

Neben Phosphor enthält das Destillat jeweilen auch phosphorige Säure.

Nach J. Peset[1]) tritt das Leuchten im Kolben sehr deutlich auf, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, dann etwas erkalten läßt und wieder zum Sieden erhitzt. 0·0171 *mg* Phosphor leuchteten sehr deutlich, 0·0085 *mg* deutlich, 0·0042 *mg* schwach und 0·001 *mg* kaum mehr.

Nachweis des Phosphors und der phosphorigen Säure nach Blondlot-Dusart.[2])

Diese schöne Methode gründet sich auf die von Dusart gemachte Beobachtung, daß phosphorwasserstoffhaltiger Wasserstoff, den man aus einer Röhre mit Platinspitze ausströmen läßt und anzündet, eine Flamme mit smaragdgrünem Kern liefert. Die grüne Farbe ist besonders deutlich zu sehen, wenn man in die Flamme eine kalte Porzellanschale hält.

---

[1]) Z. anal. Ch. 48, 35 (1909).

[2]) L. Dusart, Compt. rend. 43 (1856), S. 1120, und Blondlot, Journ de Pharm. et de Chim. [3] 40 (1854), S. 25.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Da nun Phosphor als auch phosphorige und unterphosphorige Säure (nicht Phosphorsäure) mittels naszierenden Wasserstoffes (Zink und verdünnte Schwefelsäure) leicht zu Phosphorwasserstoff reduziert werden, so braucht man nur das entwickelte Gas aus einer Platinspitze strömen zu lassen und anzuzünden, wobei die geringste Menge Phosphor sich durch die grüne Farbe zu erkennen gibt.

Da aber organische Substanzen das Auftreten der grünen Farbe verhindern können, so trennt man zunächst den Phosphor von der organischen Substanz wie folgt: Man bringt die Phosphor enthaltende Lösung oder das bei der Mitscherlichschen Methode erhaltene Destillat in eine Gasentwicklungsflasche, fügt phosphorfreies Zink und verdünnte Schwefelsäure (1 : 7) hinzu und leitet das entwickelte Gas in eine neutrale Silbernitratlösung, wobei ein schwarzer Niederschlag von Phosphorsilber entsteht, der bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff auch Schwefelsilber enthalten kann.

Diesen Niederschlag filtriert man ab, wäscht mit Wasser rasch aus und untersucht ihn dann im Blondlot-Apparat (Fig. 28). Nachdem man die Luft aus der ganzen Apparatur mit Wasserstoff verdrängt hat, zündet man den aus einer Kaliglaskapillare mit Platinspitze[1]) ausströmenden Wasserstoff an und reguliert den Gasstrom so, daß das Flämmchen wenige Millimeter hoch brennt. Nun läßt man aus dem Tropftrichter T etwas verdünnte Schwefelsäure 1:7 zufließen.

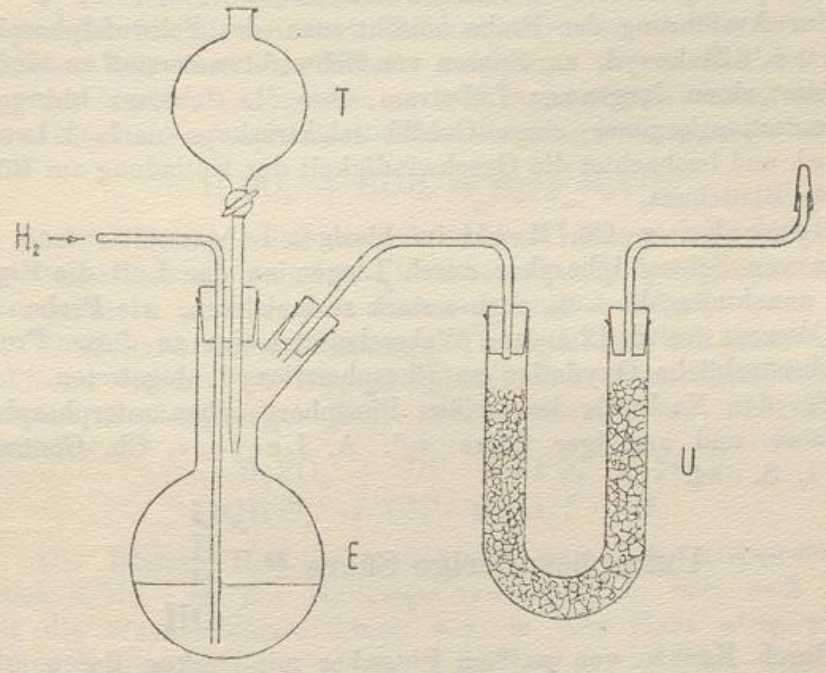


Fig. 28.

[1]) Man verwendet hiezu ein Zylinderchen aus Platinfolie.

Wenn die Flamme im Dunkeln, beim Hineinhalten einer Porzellanschale, kein grünes Leuchten gibt, so ist der Wasserstoff phosphorfrei und man kann zur eigentlichen Untersuchung schreiten. Man spült den schwarzen Silberniederschlag durch den Tropftrichter *T* vollständig in den Kolben *E*. Enthält der Niederschlag Phosphor, so leuchtet der Flammenkern deutlich grün, ganz besonders wenn man eine Porzellanschale in die Flamme hält. Etwa mitgeführter Schwefelwasserstoff wird von den im U-Rohr *U* befindlichen, mit konzentrierter Kalilauge getränkten Bimssteinstücken zurückgehalten.

Da sowohl die Mitscherlichsche als auch die Blondlot-Dusartsche Methode außer weißem Phosphor noch Phosphorsulfür anzeigen, so war es wichtig, eine Methode ausfindig zu machen, nach der weißer Phosphor auch bei Gegenwart von Phosphorsulfür mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. R. Schenk und E. Scharff[1]) benützen die Eigenschaft des weißen Phosphors, die Luft zu ionisieren, was Phosphorsulfür, selbst wenn es leuchtet, nicht tut, um den weißen Phosphor nachzuweisen.

Die nämlichen Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, können auch den Nachweis desselben nach der Methode von Schenck und Scharff verhindern. Die Ionisation der Luft entsteht nach Schenck bei der Oxydation des zunächst gebildeten, flüchtigen Phosphortrioxyds zum Pentoxyd.

Zur Ausführung der Probe mischt man das Schwefelphosphorpräparat mit Zinkoxyd, um Spuren von Schwefelwasserstoff zu binden, und leitet einen langsamen Luftstrom über die Substanz hinweg in die Ionisationskammer eines Goldblattelektroskops nach Elster-Geitel und beobachtet die Geschwindigkeit der Entladung am Rückfall des Blättchens.

Bemerkung. Ch. Beeli im hiesigen Laboratorium fand, daß Proben von Schwefelphosphor durch Liegen an der Luft die Eigenschaft annahmen, die Luft ebenso stark zu ionisieren, wie Proben mit ca. 1 Prozent freiem Phosphor. Wahrscheinlich war an diesen Proben eine oberflächliche Oxydation zu Phosphortrioxyd eingetreten.

Für den Nachweis des weißen Phosphors neben unterphosphoriger Säure und arseniger Säure vgl. A. Leclère, Ch. Centralbl. 1912, I, S. 684.

Unterphosphorige Säure $P\begin{matrix}=O\\-H\\-H\\-OH\end{matrix}$

Durch Kochen von weißem Phosphor mit starken Basen erhält man unterphosphorigsaure Salze neben gasförmigem Phosphorwasserstoff:

[1]) B. 39, 1522 (1906).

$$P_4 + 3\,OH' + 3\,H_2O \rightarrow 3\,H_2PO_2' + PH_3$$

Aus dem Bariumsalz kann die freie Säure durch Zusatz von der berechneten Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Beim Eindampfen im Vakuum erhält man die Säure in farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 17·4° C.

Die wässerige Lösung stellt eine sehr schwache einbasische Säure dar, deren Alkalisalze bereits gegen Phenolphtalein alkalisch reagieren.

Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Hypophophosphite sind in Wasser leicht löslich. Wenig löslich ist das Bleisalz, schwer löslich in stark verdünnter Mineralsäure sind das Thorium- und das Uranosalz.

Für den Nachweis der unterphosphorigen Säure eignen sich am besten ihre Reduktionswirkungen.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Verdünnte Schwefelsäure** keine Reaktion.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** wird in der Wärme zu schwefliger Säure reduziert.

3. **Bariumchlorid** gibt keine Fällung (Unterschied von phosphoriger Säure).

4. **Edelmetallsalze** (Pt, Pd, Au, Ag) und auch Kupfersalze werden zu Metall reduziert. In konzentrierter Lösung können die gefällten, fein verteilten Metalle katalytisch wirken und die Zersetzung des Wassers ermöglichen unter Wasserstoffentwicklung und Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure nach

$$H_2PO_2' + HOH \rightarrow H_2 + H_2PO_3'$$

5. **Jodlösung** wird rasch in saurer Lösung, sehr langsam in alkalischer Lösung reduziert (Unterschied von phosphoriger Säure, die rascher in bikarbonatalkalischer Lösung reduziert).

6. **Konzentrierte Kalilauge.** Durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge werden die Hypophosphite unter Wasserstoffentwicklung zunächst zu phosphoriger Säure und schließlich zu Phosphorsäure oxydiert:

$$a)\ H_2PO_2' + OH' \rightarrow HPO_3'' + H_2$$
$$b)\ HPO_3'' + OH' \rightarrow PO_4''' + H_2$$

Die letztere Reaktion spielt sich nur ab bei Gegenwart von festem KOH. Ist nur Kalilauge vorhanden, so hört nach einiger Zeit die Wasserstoffentwicklung auf, in dem Maße aber wie die Lösung konzentrierter wird und KOH sich ausscheidet, beginnt die Wasserstoffentwicklung von neuem und hört erst auf, wenn alle phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert ist.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

7. Naszierender Wasserstoff (Zink und verdünnte Schwefelsäure) reduziert die unterphosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff (siehe phosphorige Säure).

Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Glühen der freien unterphosphorigen Säure oder deren Salzen erhält man Phosphat und Phosphorwasserstoff, der sich an der Luft entzündet:

$$2\,H_2PO_2H \rightarrow H_3PO_4 + PH_3$$
$$4\,PH_2O_2Na \rightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O + 2\,PH_3$$

Thioschwefelsäure $SO_2\begin{matrix}-OH\\-SH\end{matrix}$

Selbst in ganz schwach saurer Lösung sind die Thiosulfate unbeständig. Die freie Säure zerfällt sehr leicht in schwefelige Säure und Schwefel:

$$S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightarrow HSO_3' + S$$

Auf dieser Reaktion beruht der wichtigste Nachweis der Thiosulfate Die freie Thioschwefelsäure verhält sich wie eine schwache Säure, während andererseits ihre neutral reagierenden Alkalisalze auf eine starke Säure schließen lassen, ein Gegensatz, wie er uns auch bei dem schwach dissoziierten Ammoniak und seinen neutral reagierenden Ammonsalzen entgegentritt. Das Verhalten der Thioschwefelsäure wird verständlich wenn man annimmt, daß sie zur Spaltung in Wasser und ihr unbeständiges Anhydrid $(SO)_2$ neigt.[1])

Bildung der Thiosulfate.

1. Durch Kochen von Schwefel mit Laugen:

$$4\,S + 6\,OH' \rightarrow 2\,S'' + S_2O_3'' + 3\,H_2O$$

2. Durch Kochen von Sulfiten mit Schwefel:

$$SO_3'' + S \rightarrow S_2O_3''$$

3. Durch Einwirkung von Sulfiten auf Alkalipolysulfide in der Kälte:

$$S_5'' + 4\,SO_3'' \rightarrow 4\,S_2O_3'' + S''$$
$$S_2'' + SO_3'' \rightarrow S_2O_3'' + S''$$

4. Durch Oxydation von Polysulfiden mit Luftsauerstoff durch Kochen oder durch längeres Stehenlassen an der Luft:

$$2\,S_2'' + 3\,O_2 \rightarrow 2\,S_2O_3''$$

---

[1]) Vgl. hiezu F. Foerster und A. Hornig, Zur Kenntnis der Polythionsäuren. Z. anorg. Ch. 125, 86 (1922).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Löslichkeitsverhältnisse. Die Thiosulfate der Alkalien, des Zinks und des Cadmiums sind in Wasser leicht, die übrigen schwer löslich; viele lösen sich im Überschuß von Alkalithiosulfat unter Bildung von komplexen Salzen. Die Schwermetallkationen bilden in der Regel komplexe Anionen mit überschüssigem Thiosulfat.

Das wichtigste Handelssalz ist das in großen monoklinen Säulen kristallisierende Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$, $5\,H_2O$.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumthiosulfat.

1. **Schwefelsäure.** Sowohl verdünnte als konzentrierte Schwefelsäure zersetzt Thiosulfate unter Abscheidung von gelbem Schwefel.

2. **Silbernitrat** erzeugt eine weiße Fällung, welche rasch gelb, braun und zuletzt schwarz wird, indem sich Schwefelsilber abscheidet:

$$S_2O_3'' + 2\,Ag^{\cdot} \rightarrow Ag_2S_2O_3$$
$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\,H^{\cdot} + SO_4'' + Ag_2S\ ^1)$$

Das Silberthiosulfat ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich, unter Bildung von komplexen Ionen, z. B. von $[AgS_2O_3]'$ und $[Ag_2(S_2O_3)_3]''''$.

Auch beim Kochen der komplexen Lösung wird Silbersulfid abgeschieden. Dem Silberion ähnlich verhalten sich viele andere Kationen, die schwer lösliche Sulfide bilden: Beim Kochen mit Thiosulfat scheiden sich die Sulfide ab.

3. **Bariumchlorid** im Überschuß erzeugt eine weiße, kristallinische Fällung von Bariumthiosulfat, das in kaltem Wasser schwer (480 Teile Wasser von 18° C lösen 1 Teil BaS_2O_3), in heißem leicht löslich ist. Da das Bariumthiosulfat sehr zur Bildung übersättigter Lösungen neigt, muß man die Bildung des Niederschlags durch Reiben mit dem Glasstab oder durch Impfen begünstigen.

4. **Strontiumchlorid** erzeugt nur aus konzentrierten Lösungen eine weiße kristallinische Fällung, die in Wasser leicht löslich ist (3·7 Teile Wasser von 18° C lösen 1 Teil SrS_2O_3).

5. **Zink- und Cadmiumsulfat** erzeugen keine Fällung (Unterschied von Sulfiden).

6. **Bleiacetat** fällt weißes Bleithiosulfat, löslich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von komplexen Ionen. Beim Kochen entsteht ein voluminöser Niederschlag von Bleisulfid und Bleisulfat.

---

[1]) Löst man Silberchlorid in Natriumthiosulfatlösung auf, so findet in der Kälte keine Ausscheidung von Silbersulfid statt und in der Wärme nur sehr langsam, wenn ein großer Überschuß von Natriumthiosulfat zugegen ist. Verdünnt man aber die Lösung stark mit Wasser, so scheidet sich beim Kochen reichlich Ag_2S ab.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

7. Jodlösung wird von Thiosulfation sofort entfärbt. Das Thiosulfation wird dabei glatt zu Tetrathionation oxydiert:

$$2\,S_2O_3'' + J_2 \rightarrow 2\,J' + \underset{\text{Tetrathionation}}{S_4O_6''}$$

Unter Abgabe von 2 Elektronen treten $2\,S_2O_3$-Ionen zu einem S_4O_6-Ion zusammen, während das Jodmolekül als Oxydans die freigewordenen Elektronen aufnimmt. Da bei dieser Oxydation keine weitere Sauerstoffaufnahme durch den Schwefel erfolgt, bleibt die Lösung neutral (Unterschied von Sulfition).

Auch andere schwache Oxydationsmittel, wie Ferri- und Cuprisalze oxydieren Thiosulfat zu Tetrathionat. Starke Oxydationsmittel oxydieren zum Sulfat, so z. B. überschüssiges Chlor und Brom. Mit Permanganat erhält man Sulfat neben Tetrathionat.

8. Kupfersulfat oxydiert zu Tetrathionat unter Bildung von farblosem Cuproion:

$$2\,S_2O_3'' + 2\,Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow S_4O_6'' + 2\,Cu^{\cdot}$$

Ein Überschuß von Thiosulfat bildet farbloses Komplexion CuS_2O_3'. Auf Zusatz von Lauge entsteht langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen gelbes Cuprohydroxyd, das sich beim Kochen dunkler färbt. Mit Ferrocyankalium fällt aus der neutralen Lösung faßt weißes (schwach bräunliches) Cuproferrocyanid. Beim Kochen der sauren Lösung fällt schwarzes Cuprosulfid.

9. Cyankalium. Beim Kochen von Thiosulfat mit Cyankalium wird dem Thiosulfat die Hälfte seines Schwefels unter Bildung von Rhodanid entzogen:

$$S_2O_3'' + CN' \rightarrow SO_3'' + CNS'$$

Säuert man die Lösung, kocht den Überschuß des Cyanwasserstoffs weg und versetzt mit Ferrichlorid, so entsteht das blutrote Ferrirhodanid (Unterschied von Sulfiten).

Nachweis der schwefligen Säure und Thioschwefelsäure neben Schwefelwasserstoff.

a) nach E. Votoček.[1])

Prinzip. Alkalisulfite, -sulfide und -polysulfide entfärben in schwach alkalischer Lösung eine wässerige Lösung von Fuchsin, Malachitgrün oder besser eine Mischung beider. Versetzt man aber die entfärbte Lösung mit einer Lösung von Acetaldehyd oder Formalin, so kehrt die Farbe wieder. Sulfhydrate, Thiosulfate sowie Thionate entfärben die Farbstofflösung nicht.

[1]) B. 40 (1907), S. 414.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reagens. Man löst 0·025 *g* Fuchsin und 0·025 *g* Malachitgrün je zu 100 *ccm* in Wasser und mischt 3 Volumteile der Fuchsinlösung mit 1 Volumteil der Malachitgrünlösung.

Ausführung der Probe. Die vorliegende Lösung sei alkalisch. Man prüft die alkalische Lösung zunächst auf Sulfid (Monosulfid, Sulfhydrat, Polysulfid), indem man einen kleinen Teil der Lösung mit 2—3 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt. Eine rotviolette Färbung zeigt die Anwesenheit von Sulfid an. Ist Sulfid vorhanden, so versetzt man den Rest der Lösung mit Cadmiumkarbonat, schüttelt gehörig, wodurch unlösliches Cadmiumsulfid entsteht. Man filtriert und prüft von neuem einen kleinen Teil des Filtrats mit Nitroprussidnatrium, um sich von der völligen Abwesenheit des Sulfids zu überzeugen. Nun wird die Hauptmenge des Filtrats mit einem Tropfen Phenolphtalein versetzt und CO_2 bis zur Entfärbung eingeleitet. 2—3 *ccm* der entfärbten Lösung versetzt man mit 2—3 Tropfen der Fuchsin-Malachitgrünlösung. Verschwindet die Farbe sofort, so ist Sulfit vorhanden; abwesend aber, wenn die Färbung bleibt. Man versetzt nun die Lösung, einerlei ob sie gefärbt ist oder nicht, mit etwas verdünnter Salzsäure, kocht und beobachtet, ob nach 2 bis 3 Minuten eine Ausscheidung von Schwefel erfolgt, was bei Anwesenheit von Thiosulfat sicher eintritt. Bleibt die Lösung klar, so ist Thiosulfat abwesend.

Dies ist die beste Methode zum Nachweis von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat nebeneinander.

b) nach Autenrieth und Windaus.[1])

Die drei Säuren seien als Alkalisalze in Lösung vorhanden. Man versetzt die mäßig konzentrierte Lösung mit Cadmiumkarbonat, schüttelt und filtriert das entstandene Cadmiumsulfid ab. Das Filtrat versetzt man mit Strontiumnitratlösung und läßt über Nacht stehen, filtriert das ausgeschiedene Strontiumsulfit ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser aus. Übergießt man das Strontiumsulfit auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure, so geht schweflige Säure in Lösung, welche durch die Entfärbung von Jodlösung erkannt wird. Im Filtrat von Strontiumsulfit befindet sich das Thiosulfat, das durch Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen an dem ausgeschiedenen Schwefel erkannt wird.

Über die Löslichkeit der Sulfite und Thiosulfate der Erdalkalien in Wasser orientiert die folgende Tabelle von Autenrieth und Windaus, in welcher angegeben ist, wieviel Teile Wasser von 18° C zur Lösung von einem Teil Salz erforderlich sind.

---

[1]) Z. anal. Ch. 37, 295 (1898).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

	Sulfit	Thiosulfat
Calcium	1:800	1:2
Strontium	1:30.000	1:3·7
Barium	1:46.000	1:480

Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen der Alkalithiosulfate bei Luftabschluß tritt zunächst Zerfall ein in Sulfat und Polysulfid, welch letzteres sich weiter in Sulfid und Schwefel spaltet.

Führt man die Reaktion im Glührohr aus, so erhält man ein Sublimat von Schwefel (Unterschied von Sulfiten). Bei Anwesenheit von Kristallwasser tritt deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Der Rückstand entwickelt Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Säure.

Die arsenige Säure und die Arsensäure sind schon auf Seite 226 und 229, die Chromsäure auf Seite 126 besprochen worden.

Perjodsäure (Überjodsäure) H_5JO_6 (HJO_4, $2\,H_2O$).

Die Perjodsäure findet sich in kleinen Mengen als Natriumsalz im Chilisalpeter. Aus Jodaten erhält man die Perjodate leicht durch anodische Oxydation an Platinelektroden in alkalischer Lösung oder durch Oxydation mit Chlor. Aus der Suspension des Silbersalzes kann die Säure mit Chlor in Freiheit gesetzt werden. Sie bildet über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet gipsähnliche Prismen von der Formel H_5JO_6, welche bei 133° C schmelzen. Über den Schmelzpunkt erhitzt verliert die Säure leicht Wasser und Sauerstoff und geht in J_2O_5 über.

In der wässerigen Lösung ist die Perjodsäure eine wesentlich schwächere Säure als die Jodsäure, sie stellt nur eine mittelstarke Säure dar, die mit Alkalilaugen auf ca. p_H 4 neutralisiert, Neutralsalze mit dem einwertigen Anion JO_4' bildet (Metaperjodate); ihre Dissoziationskonstante beträgt $2{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$. Bei anderen Wasserstoffionenkonzentrationen sind in der Lösung andere kompliziertere Perjodationen vorhanden.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Perjodate der Alkalien sind spärlich löslich, die der Erdalkali- und Schwermetalle zum Teil noch schwerer. Alle lösen sich relativ leicht in Mineralsäuren, besonders in Salpetersäure, auf.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumperjodat.

1. Schwefelsäure in verdünnter Lösung bewirkt keine sichtbare Reaktion.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

2. **Silbernitrat** fällt einen braunen Niederschlag von der Formel Ag_5JO_6, wobei die Lösung sauer wird. Beim Stehenlassen oder rascher beim Kochen färbt sich der Niederschlag braunschwarz, löslich in Salpetersäure (Unterschied von Jodaten) und in Ammoniak.

3. **Bariumchlorid** fällt einen weißen Niederschlag, löslich in Salpetersäure.

4. **Thoriumnitrat** erzeugt keine Fällung (Unterschied von Jodaten).

5. **Merkurinitrat** erzeugt eine rotbraune Fällung, die sich beim Kochen nicht ändert, unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak (Unterschied von Jodaten).

6. **Bleiazetat** fällt weißes Bleiperjodat, unlöslich in Salpetersäure.

7. **Jodide.** Perjodate setzen im Gegensatz zu den Jodaten in neutraler oder sogar in schwach alkalischer Lösung aus Jodiden Jod frei[1]):

$$JO_4' + 2\,J' + H_2O \rightarrow JO_3' + J_2 + 2\,OH'$$

Die Lösung wird auf Lackmus alkalisch. Nach längerem Stehen verschwindet die alkalische Reaktion, wobei J_2 mit dem Überschuß von Perjodat reagiert:

$$5\,JO_4' + J_2 + 2\,OH' \rightarrow 7\,JO_3' + H_2O$$ [2])

In stark saurer Lösung wird aus dem Perjodat quantitativ Jod in Freiheit gesetzt:

$$JO_4' + 7\,J' + 8\,H^{\cdot} \rightarrow 4\,J_2 + 4\,H_2O$$

8. **Mangansulfat** wird beim Erwärmen in saurer Lösung in viel Wasser zu Permanganat, in neutraler oder alkalischer Lösung zu hydratischem Mangandioxyd und Manganojodat oxydiert.

9. **Oxalsäure** wird in der Hitze, besonders bei Gegenwart von Mangansulfat als Katalysator, rasch zu CO_2 oxydiert, nachweisbar mit Barytwasser. Das dabei entstehende Jodid gibt mit dem Überschuß von Perjodat freies Jod.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Perjodate verlieren schon beim Erhitzen auf ca. 300° C Sauerstoff und verwandeln sich in Jodat, das sich bei höherem Erhitzen weiter unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt, wie bei der Jodsäure angegeben ist (siehe S. 383). Die Zersetzung kann mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgen.

---

[1]) E. Müller u. O. Friedberger, B. **35**, 2655 (1902).

[2]) Pechard, C. r. **130**, 1705 (1900); E. Müller, Z. Elektroch. **9**, 584, 707 (1903).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Gruppe V.

Silbernitrat erzeugt weder in saurer noch in neutraler Lösung eine Fällung.

Bariumchlorid ebenso.

Salpetersäure HNO_3.

Durch Gewitterentladungen werden Spuren von Salpetersäure in der Atmosphäre gebildet. Im Ackerboden entstehen Nitrate unter Mitwirkung von Bakterien aus dem Ammoniak verwesender organischer Substanzen. In den regenlosen Küstengebieten von Chile findet sich Natriumnitrat in riesigen Lagern.

Bildung und Eigenschaften. Bei der Destillation von Nitraten mit einem großen Überschuß von konz. Schwefelsäure kann 98—99%ige Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·51 erhalten werden. Durch Ausfrieren bei ca. 40° erhält man die Salpetersäure als weiße Kristalle. Bei ca. 86° beginnt die reine Säure zu sieden unter teilweiser Zersetzung nach:

$$4\,HNO_3 \rightarrow 4\,NO_2 + 2\,H_2O + O_2$$

Der Siedepunkt der reinen Säure steigt allmählich, bis eine konstant bei 120·5° siedende Säure abdestilliert von 68% Gehalt und 1·41 spez. Gewicht (gewöhnliche konz. HNO_3). Bis zu dieser Konzentration läßt sich eine verdünntere Säure durch Abdampfen konzentrieren.

Noch unbeständiger als die reine Salpetersäure ist ihr Anhydrid N_2O_5 (farblose rhombische Kristalle), das durch sorgfältige Entwässerung der reinen Säure mit Phosphorpentoxyd erhalten wird.

Viele Metalle werden von konz. HNO_3 in heftiger Reaktion gelöst, andere dagegen, so z. B. die Metalle der Eisengruppe, das Chrom und sogar das Aluminium werden von der Salpetersäure passiviert und dann nicht weiter angegriffen. Die Passivierung beruht auf der Ausbildung eines Oxyd- und Sauerstoffbelages. Das Metall wird so zu einer Sauerstoffelektrode, die nun von der Säure nicht weiter angegriffen (oxydiert) werden kann.

Die rote, rauchende Salpetersäure erhält man durch Einleiten von NO_2 in die konzentrierte Säure. Sie erreichte ein spez. Gewicht von 1·55 und stellte ein sehr reaktionsfähiges Oxydationsmittel dar, das oft zur vollkommenen Zerstörung von organischen Substanzen verwendet wird.

In verdünnter Lösung ist die Salpetersäure als typische starke Säure vollständig elektrolytisch dissoziiert. Ihre oxydierenden Eigenschaften treten nun gegenüber den Säureeigenschaften ganz zurück. Das Natration ist als großes einwertiges Ion nicht zur Bildung von komplexen Anionen befähigt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kaliumnitrat.

Die meisten Reaktionen der Salpetersäure gründen sich auf ihre oxydierende Wirkung, weil die Nitrate sämtlicher Metalle leicht löslich sind. Nur wenige große Kationen, wie einige anorganische Komplexe der Kobaltreihe, aber besonders einige komplizierte organische Basen, substituierte Ammoniumderivate[1]), erzeugen schwer lösliche Niederschläge.

1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion (Unterschied von salpetriger Säure).

2. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt bei allen Nitraten beim Erhitzen gelbliche bis braune Dämpfe von NO_2, die einen charakteristisch stechenden Geruch besitzen.

3. Silbernitrat und **Bariumchlorid** geben keine Fällung.

4. Ferrosalze reduzieren Salpetersäure zu Stickoxyd (NO. Geschieht die Reaktion in der Kälte, so verbindet sich das Stickoxyd mit dem überschüssigen Ferrosalz unter Bildung von dunkelbraun gefärbten, äußerst labilen Verbindungen FeX_2, NO. In der Wärme spalten sich diese Verbindungen in Ferrosalz und Stickoxyd, das entweicht; die braune Farbe verschwindet. Wendet man zu wenig Ferrosalz an, d. h. ist die Salpetersäuremenge mehr als genügend, um das Ferrosalz in Ferrisalz zu verwandeln, so entsteht eine mehr rötliche Färbung, infolge der Bildung von $Fe_2(SO_4)_3$, 4 NO.

Ausführung der Probe. Am besten[2]) löst man die auf Nitrationen zu prüfende Substanz in möglichst wenig Wasser, versetzt die kalte Lösung mit konz. Schwefelsäure und überschichtet mit einer konz. Ferrosulfatlösung, indem man das Reagenzglas neigt und die Eisenvitriollösung sorgfältig längs der Gefäßwandung eingießt. Der obere Teil der Berührungszone der beiden Lösungen färbt sich dunkelbraun, während der untere, der konz. Schwefelsäure zugekehrte Teil rötlich erscheint. Bei sehr geringen Mengen von Salpetersäure erscheint nur die Zone rötlich.

Man kann auch erst die Ferrosulfatlösung zugeben und nachher mit konz. Schwefelsäure unterschichten. Sehr bequem läßt sich die Ferrosulfatlösung mit Hilfe einer Kapillare zuführen. An der Berührungsstelle entsteht ein brauner Ring, der gegen einen weißen Hintergrund gehalten, noch bei äußerst kleinen Mengen Salpetersäure wahrnehmbar ist.

---

[1]) s. S. 405.

[2]) Manchot und Huttner, Ann. 372, 178 (1910).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Bemerkung. Erscheint die Reaktion schon bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure, so ist salpetrige Säure zugegen.

5. Indigolösung wird in der Wärme durch Salpetersäure, wie durch viele andere Oxydationsmittel entfärbt.

6. Jodkalium wird durch verdünnte, reine Salpetersäure nicht oxydiert (Unterschied von salpetriger Säure).

Versetzt man aber die Lösung eines Nitrats mit Jodkalium, einigen Tropfen Säure (am besten Essigsäure) und etwas Zink, so wird die Salpetersäure rasch zu salpetriger Säure reduziert, die alsdann den Jodwasserstoff oxydiert; die Lösung färbt sich, infolge von ausgeschiedenem Jod, gelb. Durch Blaufärbung von Stärkelösung kann man sich von der Anwesenheit des Jods überzeugen.

7. Diphenylaminreaktion, die Lungesche Probe. Das Reagens[1]) wird bereitet durch Auflösen von 0·5 *g* Diphenylamin in 100 *ccm* reiner konz. Schwefelsäure mit Zusatz von 20 *ccm* Wasser.

Ausführung der Probe. In ein Reagenzglas bringt man einige Kubikzentimeter der Diphenylaminlösung und überschichtet sorgfältig mit der auf Salpetersäure zu prüfenden Lösung. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht an der Berührungszone beider Flüssigkeiten nach wenigen Minuten eine kornblumenblaue Färbung.[2])

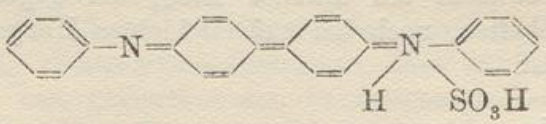
Diese höchst empfindliche Reaktion ist leider keine spezifische auf Salpetersäure, denn sie tritt auch bei Anwesenheit von salpetriger Säure, Chlor-, Selensäure, Ferrisalzen, Vanadaten[3]) und vielen anderen Oxydationsmitteln ein. Sogar 30%iges Oleum gibt nach Iwanow[4]) die Reaktion, 20%iges aber nicht. Will man daher hochprozentiges Oleum auf HNO_3 prüfen, so verdünnt man es zuvor mit reiner konz. H_2SO_4 und versetzt erst dann mit der Diphenylaminlösung.

Bei Abwesenheit von Selensäure und Ferrisalzen eignet sie sich, um Schwefelsäure auf einen etwaigen Gehalt an Stickstoffsäuren zu prüfen. In diesem Falle bringt man die zu prüfende konzentrierte Schwefelsäure zuerst ins Reagenzglas und überschichtet mit der spezifisch leichteren Diphenylaminlösung. Bei Anwendung von 1 *ccm*

---

[1]) Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, S. 345.

[2]) Nach F. Kehrmann und St. Micewicz (B. 45, 2641 [1912]) und H. Wieland (B. 46, 3296 [1913]) beruht die Farbe auf der Bildung des chinoiden Salzes des Diphenylbenzidins:



[3]) Vgl. V. L. Meaurio, C. B. 1918, II, 311.

[4]) C. B. 1912, II, 1944.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

einer Säure, die $^1/_{20}$ *mg* Stickstoff im Liter enthält, tritt die Reaktion noch sehr deutlich ein.

8. Brucinreaktion. Das Reagens[1]) bereitet man durch Lösen von 0·2 *g* Brucin in 100 *ccm* konzentrierter, reiner Schwefelsäure.

Ausführung der Probe. Die auf Salpetersäure zu prüfende Lösung wird mit dem dreifachen Volumen konzentrierter, reiner Schwefelsäure versetzt und 1 *ccm* der Brucinlösung hinzugefügt, wobei eine rote Färbung auftritt, die schnell in Orange-, dann langsamer in Zitronen- oder Goldgelb und schließlich in Grüngelb übergeht.

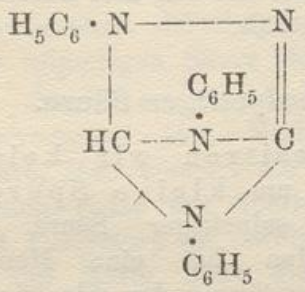
Salpetrige Säure gibt diese Reaktion nicht, vorausgesetzt, daß dieselbe als Nitrose vorliegt, d. h. gelöst in konzentrierter Schwefelsäure. Wässerige Nitritlösungen geben beim Ansäuern mit Schwefelsäure immer Salpetersäure (vgl. S. 335) in kleinen Mengen und deshalb auch die Brucinreaktion.

9. Zink in alkalischer Lösung. Kocht man eine Nitratlösung mit Zinkstaub und einem Alkali, so wird das Nitrat durch den naszierenden Wasserstoff glatt zu Wasser und Ammoniak reduziert.

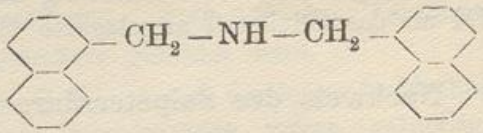
Viel schneller als Zink wirkt die Devardasche Legierung auf Zusatz eines einzigen Tropfens Natronlauge.

Diese Reaktion eignet sich vortrefflich, um Salpetersäure neben Chlorsäure nachzuweisen (vgl. S. 411).

10. Fällungsreaktionen. Wie S. 403 erwähnt, liefern einige organische Basen schwer lösliche Nitrate. Solche Basen sind u. a. das sog. „Nitron“[2]) (Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol) und das α-Dinaphto-dimethylamin[3]).



„Nitron“



α-Dinaphto-dimethylamin

---

[1]) G. Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, S. 348.

[2]) M. Busch, B. 38, 861 (1905).

[3]) H. Rupe und F. Becherer, Helv. 6, 674 (1923). Die Fällung mit der Cinchonaminbase vgl. C. r. 99, 191.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Diese eignen sich in Form ihrer Acetate ausgezeichnet zur Fällung der Salpetersäure. So können mit dem Nitron Nitrationen bei 20° C bis zu einer Verdünnung von 1 : 60.000, bei 0° C bis 1 : 80.000 quantitativ bestimmt werden. Bei der Dimethylaminbase stehen die Verhältnisse noch günstiger. Der einzige Nachteil dieser Fällungsreagenzien ist nur, daß sie nicht eindeutig sind. So liefert das Nitron Niederschläge mit Br′, J′, NO_2', CrO_4'', ClO_3', ClO_4', CNS′, $Fe(CN)_6'''$, $Fe(CN)_6''''$, Oxalat und Pikrat. Die Dimethylaminbase fällt außer der Salpetersäure Cl′, Br′, J′, NO_2', BrO_3', ClO_3' und ClO_4'. Diese Anionen dürfen also nicht zugegen sein[1]).

a) **Nitron.** Diese Base erzeugt mit Salpetersäure ein sehr schwer lösliches, kristallinisches, leicht filtrierbares Nitrat, indem ein HNO_3 an das freistehende Stickstoffatom angelagert wird.

Das Reagens wird durch Auflösen von 10 *g* Nitron (zu beziehen von E. Merck in Darmstadt) in 100 *ccm* 5-prozentiger Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur bereitet: eventuell ungelöst bleibende Partikelchen werden abfiltriert. Die meist etwas rötlich gefärbte Lösung läßt sich in dunkler Flasche lange Zeit aufbewahren.

Ausführung der Reaktion. 5—6 *ccm* der zu untersuchenden Lösung werden mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert, alsdann 5—6 Tropfen des Reagens hinzugefügt. Bei größeren Mengen von Nitrat erhält man sofort einen voluminösen Niederschlag, bei kleineren Mengen können die farblosen, glänzenden Nädelchen erst nach 12-stündigem Stehen erscheinen.

b) **α-Dinaphto-dimethylamin** wird in Form seines Acetates als 10%iger Lösung in 50%iger Essigsäure verwendet[2]). Zur qualitativen Bestimmung kann man kalt fällen (die Nitratlösung soll ca. $^1/_{200}$ normal sein), wobei augenblicklich ein voluminöser, kristalliner, perlmutterglänzender Niederschlag ausfällt, der auf ein Mol Base ein Mol an das Stickstoff angelagerte HNO_3 enthält.

Nachweis der Salpetersäure neben salpetriger Säure.

Außer der Lunge-Lwoffschen besitzen wir keine zuverlässige qualitative Methode, um kleine Spuren Salpetersäure neben größeren Mengen salpetriger Säure in wässeriger Lösung nachzuweisen. Man hat eine Menge Methoden vorgeschlagen, welche auf der Zerstörung der salpetrigen Säure beruhen, allein sie führen meist nur annähernd zum Ziel, weil vor der Zerstörung der salpetrigen Säure diese letztere zuerst durch eine Säure in Freiheit gesetzt wird, wobei stets ein geringer Teil

[1]) Die Entfernung dieser Anionen s. Bd. II, bei Salpetersäure.

[2]) Eventuell ausgeschiedene Kristalle bringt man durch Erwärmen wieder in Lösung.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

in Salpetersäure übergeht, welche dann nachgewiesen werden kann, obwohl ursprünglich keine Salpetersäure zugegen war.

Große Mengen Salpetersäure neben salpetriger Säure weist man am besten nach der Methode von Piccini[1]) nach, indem man die konzentrierte Lösung der Salze der beiden Säuren mit einer konzentrierten Harnstofflösung versetzt und mittels einer Pipette mit verdünnter Schwefelsäure unterschichtet. Dabei findet eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt, die nach wenigen Minuten aufhört:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{CO(NH_2)_2} + 2\,HNO_2 \rightarrow CO_2 + 3\,H_2O + 2\,N_2$$

Hat die Gasentwicklung aufgehört, so weist man die Salpetersäure mittels der Diphenylaminreaktion nach.

Bemerkung. Bei der Zerstörung der salpetrigen Säure mit Harnstoff verläuft die Reaktion nicht so schnell, als daß sich nicht Spuren von Salpetersäure nach der folgenden Gleichung bildeten:

$$3\,HNO_2 \rightarrow H_2O + HNO_3 + 2\,NO$$

Mit dem entweichenden Stickstoff[2]) kann man immer ganz deutlich die salpetrigen Dämpfe riechen, und durch Jodkaliumstärkepapier erkennen. In der Lösung weißt man die gebildete Salpetersäure mittels der Lungeschen Diphenylaminprobe nach. Auch durch stundenlanges Kochen einer Alkalinitritlösung mit neutraler Salmiaklösung wird die salpetrige Säure zerstört; dabei bilden sich aber stets nachweisbare Mengen Salpetersäure[3]).

Tritt also die Diphenylaminreaktion sehr intensiv, nach Zerstörung der vorhandenen salpetrigen Säure mit Harnstoff auf, so kann man auf Anwesenheit von Salpetersäure schließen; tritt aber die Reaktion nur schwach auf, so darf man nicht auf Anwesenheit der Salpetersäure schließen, weil bei der Zerstörung der salpetrigen Säure stets Salpetersäure gebildet wird.

Nach Sommer und Pincas[4]) eignet sich die folgende Methode noch besser zum Nachweis der Salpetersäure neben salpetriger Säure. Man versetzt die neutrale oder schwach alkalische Lösung der beiden Salze mit überschüssigem Natriumazid und säuert schwach mit Essigsäure an, wobei die salpetrige Säure in wenigen Minuten in der Kälte, ohne die geringste Bildung von Salpetersäure, zerstört wird.

---

[1]) Z. f. anal. Chem. 19, 354 (1880).

[2]) Sogar bei 0° C und im Kohlendioxydstrom findet diese Reaktion merklich statt.

[3]) Durch Eindampfen mit Ammonkarbonat geht die Zersetzung kaum von statten.

[4]) B. 48, 1969 (1915).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$N_3H + HNO_2 \rightarrow H_2O + N_2O + N_2$$

Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, kocht man, um den überschüssigen Stickstoffwasserstoff zu vertreiben, und prüft die Lösung nach dem Erkalten, wie oben angegeben, auf Salpetersäure.

Reaktionen auf trockenem Wege

Durch Glühen von Nitraten der Alkalien werden dieselben unter Abgabe von Sauerstoff in Nitrit verwandelt, das durch stärkeres Glühen in Oxyd übergeht.

$$2\,KNO_3 \rightarrow 2\,KNO_2 + O_2$$
$$4\,KNO_2 \rightarrow 2\,K_2O + 4\,NO + O_2$$

Alle Nitrate verpuffen beim Erhitzen auf der Kohle. Unter Verpuffung versteht man nicht etwa eine Explosion oder ein Fortspringen der Substanz infolge einer Dekrepitation, sondern eine rasche Verbrennung der Kohle, bedingt durch den entwickelten Sauerstoff.

Chlorsäure $HClO_3$.

Die Salze der einbasischen Chlorsäure, die Chlorate, entstehen sehr leicht durch die Einwirkung von Chlor auf mäßig konzentrierte Alkalihydroxydlösung. Zunächst bildet sich Hypochlorit, wobei die Alkalität der Lösung abnimmt. In der Nähe des Neutralpunktes angelangt sind in der Lösung größere Mengen von der sehr schwachen unterchlorigen Säure vorhanden. Diese reagiert nun rasch mit dem vorhandenen Hypochlorit unter Bildung von Chlorat nach:[1])

$$2\,OH' + Cl_2 \rightleftarrows OCl' + Cl' + H_2O$$
$$2\,HOCl + OCl' \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + ClO_3'.$$

In der sauren bis neutralen Lösung stellt sich, wenn auch langsam, das folgende wichtige Gleichgewicht ein:

$$6\,H^{\cdot} + ClO_3' + 5\,Cl' \rightleftarrows 3\,Cl_2 + 3\,H_2O$$

Die Konstante der Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(H^{\cdot})^6\,(ClO_3')\,(Cl')^5}{(Cl_2)^3} = 5{\cdot}9 \cdot 10^{-12}$$

Die verdünnte freie Säure, die man aus dem Bariumsalz durch doppelten Umsatz durch Schwefelsäure erhalten kann, ist wenig beständig. In Vakuum über konz. Schwefelsäure kann man bis zu ca. 40prozentiger Säure einengen, die dann aber zu zerfallen beginnt nach:

[1]) Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, Aufl. 2, S. 582.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$3\,HClO_3 \rightarrow H_2O + 2\,ClO_2 + HClO_4$$

und

$$2\,ClO_2 \rightarrow Cl_2 + 2\,O_2.$$

Auf diesem Zerfall beruht die außerordentlich stark oxydierende Wirkung der Chlorate, insbesondere organischen Substanzen gegenüber, bei Gegenwart von starker Schwefelsäure. Im Gegensatz zu der freien Säure sind die Chlorate in festem Zustande und in wässeriger Lösung vollkommen beständig. Zu ihrem Nachweis dienen in erster Linie ihre oxydierenden Wirkungen in saurer Lösung und die Bildung des Reduktionsproduktes, des Chlorions. Die Chlorsäure ist eine ganz starke Säure von der Stärke der Halogenwasserstoffsäuren.

Reaktion auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure. Chloratlösungen bläuen Jodkaliumstärke auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Es dauert indessen lange, bis die Reaktion in verdünnter Lösung eintritt. Bei langem Stehen der sauren Chloratlösung zersetzt sich dieselbe unter Bildung von Perchlorsäure, Chlor und Sauerstoff wie oben angegeben.

Nachweis von Bromat in techn. Chlorat.

Das Chlorat des Handels enthält gelegentlich kleine Mengen Bromat, die nicht erwünscht sind, weil sie die Haltbarkeit des Chlorats vermindern[1]).

Der Nachweis des Bromates neben Chlorat beruht auf der vorsichtiger Reduktion zu Brom und Nachweis desselben durch Aufnahme in Schwefelkohlenstoff oder durch Ausführung der Reaktion von Guareschi, vgl. S. 303.

Die Reduktion muß nun so geführt werden, daß das Bromat nur bis zum freien Brom und nicht weiter bis zum Bromid reduziert wird.

Im folgenden sind einige Ausführungen der Probe angegeben:

a) Man schmilzt 5—10 *g* Substanz in einem langhalsigen Kölbchen bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung, löst die Schmelze in Wasser, fügt ein wenig Chlorwasser hinzu und schüttelt mit etwas Schwefelkohlenstoff; eine Braunfärbung des letzteren zeigt die Anwesenheit von Brom an.

b) 5 – 10 *g* Substanz löst man in wenig Wasser, fügt ein wenig Ferrosulfat oder wenige Tropfen konz. HCl hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert. Braune Dämpfe zeigen Brom an. Schüttelt man das Destillat mit CS_2, so färbt sich dieses braun.

[1]) Für Chloratsprengstoffe ist ein Bromatgehalt von höchstens 0·15% zulässig, vgl. Ch. Ztg. (1913) 182.

c) Auch mittels der Reaktion von Guareschi (vgl. S. 303) läßt sich die Anwesenheit von Bromat leicht erkennen. Ein Chlorat mit 0·14% Bromat gab die Reaktion noch recht deutlich.

d) Bromathaltiges Chlorat reagiert selbst in schwach saurer Lösung mit Jodkaliumstärke unter Blaufärbung. Man kann daher auch die folgende einfache Probe anwenden:

2 *g* Chlorat werden in 100 *ccm* Wasser gelöst, 5 *ccm* einer 10%igen jodatfreien Jodkaliumlösung und 5 *ccm* n-HCl und Stärkelösung zugesetzt. Wenn die Proben dann innerhalb 10 Minuten keine oder nur eine schwache Blaufärbung zeigen, so sind sie als rein anzusehen.

Bemerkung. Die Blaufärbung ist indessen nicht vollkommen charakteristisch für die Anwesenheit von Bromat, sie tritt auch auf, wenn Chlorit zugegen war.

Prüfung von Chloraten auf Hypochloritgehalt.

Will man ein auf elektrolytischem Wege dargestelltes Alkalichlorat auf einen etwaigen Gehalt an Hypochlorit prüfen, so löst man ca. 2 Gramm des Salzes in 200 *ccm* Wasser, fügt 3 *ccm* 10%ige Jodkalium- und 3 *ccm* Stärkelösung zu, aber keine Schwefelsäure; so wird, wenn nur Spuren von Hypochlorit anwesend sind, die Lösung sofort stark gebläut; schon $^1/_{10}$ *mg* Hypochlorit bedingt sogar eine sofortige Bläuung der Lösung. Die Lösung anzusäuern ist nicht statthaft.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** setzt aus allen Chloraten grüngelbes Chlordioxyd frei, das bei geringem Erwärmen auf das heftigste explodiert:

a) $$\left.\begin{matrix}ClO_3H\\ClO_3H\end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{konz. } H_2SO_4} H_2O + Cl_2O_5$$

b) $$ClO_3H + Cl_2O_5 \rightarrow HClO_4 + 2\,ClO_2$$

3. **Silbernitrat und Bariumchlorid** geben keine Fällung.

4. Durch **Reduktionsmittel** werden Chlorate in saurer und in alkalischer Lösung leicht reduziert. So durch Zink und Salzsäure, aber auch schon durch schweflige Säure:

$$ClO_3' + 3\,SO_2 + 3\,H_2O \rightarrow 3\,SO_4'' + Cl' + 6\,H^{\cdot}$$

Zinkgries in alkalischer Lösung reduziert ebenfalls nach:

$$ClO_3' + 3\,Zn + 3\,OH' \rightarrow 3\,Zn\begin{matrix}\diagup OH\\ -O'\end{matrix} + Cl'$$

Säuert man die Lösung mit Salpetersäure an, und versetzt die saure Lösung mit Silbernitrat, so fällt weißes Silberchlorid, unlöslich in der Salpetersäure.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

5. Konzentrierte Salzsäure zersetzt alle Chlorate unter Chlorentwicklung:

$$ClO_3' + 6\,H^{\cdot} + 5\,Cl' \rightarrow 3\,H_2O + 3\,Cl_2$$ [1])

6. Ferrosalze. Durch Kochen von Chloraten mit Ferrosalzen, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, findet rasch vollständige Reduktion zu Chlorid statt:

$$ClO_3' + 6\,Fe'' + 3\,H^{\cdot} \rightarrow Cl' + 6\,Fe''' + 3\,OH'$$

(Unterschied von Perchlorsäure).

7. Diphenylamin wie bei Salpetersäure.

Nachweis von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Chlorsäure nebeneinander.

I. Man konstatiert zunächst die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure durch Fällung eines kleinen Teiles der Lösung mit Silbernitrat; eine weiße Fällung von Chlorsilber zeigt die Chlorwasserstoffsäure an. Den Rest der Lösung versetzt man mit Silbersulfat, bis keine weitere Fällung von Chlorsilber erfolgt, und filtriert. Das Filtrat kocht man mit etwas Kalilauge, um etwa vorhandenes Ammoniak zu vertreiben, versetzt mit ein wenig Devardascher Legierung und kocht; Salpetersäure gibt sich durch Ammoniakentwicklung zu erkennen. Man filtriert vom Kupfer etc. ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat. Eine Fällung von Chlorsilber zeigt die Anwesenheit von Chlorsäure an.

II. Man prüft in einer Probe der Lösung durch Zusatz von überschüssigem Silbernitrat auf Chlorwasserstoffsäure, filtriert und versetzt das Filtrat mit etwas verdünnter schwefliger Säure, wobei von neuem eine Fällung von Chlorsilber entsteht, wenn Chlorsäure zugegen war.

Eine zweite Probe der Lösung prüft man wie oben mit der Devardaschen Legierung auf Salpetersäure.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Chlorate entwickeln beim Glühen Sauerstoff und hinterlassen Chlorid. Durch Erhitzen auf der Kohle tritt Verpuffung ein.

Perchlorsäure (Überchlorsäure) $HClO_4$.

Alkaliperchlorate entstehen aus den entsprechenden Chloraten beim Erhitzen auf ca. 400° C unter Abgabe von Sauerstoff:

$$2\,KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl + O_2$$

[1]) Dem Chlor ist stets Chlordioxyd beigemengt.

Die anfänglich leichtflüssige Schmelze wird dabei dickflüssig. Perchlorate lassen sich durch anodische Oxydation aus den Chloraten gewinnen. Aus dem Kaliumsalz kann verdünnte freie Säure durch Umsetzung mit Kieselflußsäure erhalten werden. Beim Behandeln von festem Natriumperchlorat mit konz. Salzsäure erhält man die freie Perchlorsäure neben Natriumchlorid, das in der konzentrierten Salzsäure praktisch unlöslich ist. Wird nun das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, so entweicht die Salzsäure, bevor größere Mengen von Perchlorsäure verdampfen.

Beim Eindampfen der verdünnten wässerigen Lösung entweicht zunächst vorwiegend Wasser, bis bei 203° C ein konstant siedendes Gemisch von 72%iger Säure erreicht ist.

Zur weitern Konzentrierung muß nun die Destillation in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (im Vakuum) erfolgen. Die wasserfreie Perchlorsäure, die so durch Destillation mit konz. Schwefelsäure gewonnen werden kann, ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1·76, die erst bei —112° C erstarrt. Eine Reihe höher schmelzende Hydrate sind bekannt, von denen das bei 50° schmelzende Monohydrat $HClO_4 \cdot H_2O$ oder H_3ClO_5 den höchsten Schmelzpunkt aufweist.

Während die wasserfreie Säure eine äußerst gefährliche Substanz darstellt, die schon von selbst unter Zerfall des Anions explodieren kann (in Berührung mit brennbaren Substanzen erfolgt die Explosion regelmäßig), zeigt die wässerige Lösung eine überraschende Beständigkeit. Nur mit den stärksten Reduktionsmitteln und dann nur in langsamer Reaktion gelingt es, das Perchloration zu reduzieren. Durch seinen symmetrischen Bau und seine starke Hydratation ist die Perchloration auf das wirksamste gegen den reduzierenden Abbau geschützt. Im Zusammenhang mit diesen Eigenschaften und der Einwertigkeit des Perchlorations erscheint uns verständlich:

a) die beträchtliche Löslichkeit der Perchlorate in Wasser,

b) die außerordentliche Stärke der Perchlorsäure (sie ist wohl die stärkste Säure, die wir kennen),

c) das Fehlen von komplexen Perchloraten.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Perchlorate sind in Wasser löslich. Die Alkalisalze vom Kalium bis zum Cäsium und das Thallosalz sind nur sehr spärlich in Wasser, in Alkohol praktisch unlöslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Konzentrierte Schwefelsäure** bewirkt keine Zersetzung. Beim Erhitzen destilliert die Perchlorsäure unverändert ab.

2. **Silbernitrat und Bariumchlorid** geben keine Fällung.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

3. Kalium (Rubidium und Cäsium)-chlorid fällen weißes, kristallinisches Perchlorat, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in 90 – 97%igem Alkohol.

4. Reduktionsmittel. Der Nachweis des Perchlorations und seine Unterscheidung von den Ionen der anderen Halogensauerstoffsäuren gründet sich auf dessen schwere Reduzierbarkeit.

Naszierender Wasserstoff (Zink und Salzsäure), schweflige Säure und Ferrosalze reduzieren Chlorate glatt zu Chlorid, während Perchlorate davon nicht angegriffen werden.

Perchlorate lassen sich zum Chlorid reduzieren:

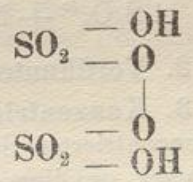
a) durch längeres Kochen mit Ferrohydroxyd in neutraler Lösung[1]), oder bequemer

b) durch Kochen der sauren Lösung mit $TiCl_3$[2]). Zu dem Zwecke versetzt man die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure, bis sie vierfach normal ist, setzt etwas gefällte Titansäure zu und ca. 1 *g* elektrolytisch gefällte Cadmiumflitter und kocht am Rückflußkühler ca. eine Stunde. Das Perchlorat wird so quantitativ zum Chlorid reduziert. Man filtriert nun die Lösung, oxydiert das Titanosalz vorsichtig mit Permanganat und prüft nun mit Silbernitrat auf Chlorion.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen auf der Kohle verpuffen die Perchlorate; beim Schmelzen entwickeln sie Sauerstoff und hinterlassen Chlorid.

Perschwefelsäure (Überschwefelsäure)



Die Perschwefelsäure bildet in reinem Zustand kleine, weiße, sehr hygroskopische Kristalle, die bei 45° unter Zersetzung schmelzen. Eine Lösung der Säure in Schwefelsäure wurde zuerst von H. Marshall[3]) durch Elektrolyse von mäßig verdünnter Schwefelsäure, unter starker Abkühlung, dargestellt. Bei diesem Vorgange wird die Schwefelsäure an der Anode gemäß der Gleichung:

$$2\,HSO_4' + 2\,\odot \rightarrow 2\,H^{\cdot} + S_2O_8''$$

in Wasserstoff- und HSO_4-Ionen zerlegt, wovon je zwei der letzteren an der Anode zusammentreten, unter Bildung der Perschwefelsäure.

---

[1]) B. Sjollema, Z. anorgan. Ch. 42, 214 (1904).

[2]) V. Rothmund, Z. anorgan. Ch. 62, 108 (1909); W. D. Treadwell, Helv. Chim. Acta. 5, 806 (1922).

[3]) Journ. Chem. Soc. 59, S. 771.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Ganz analog wird das Ammoniumpersulfat, das Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Persulfate, gewonnen.

Die wichtigsten Salze sind: das Ammonium-, Kalium- und Bariumsalz. $(NH_4)_2S_2O_8$, leicht löslich in Wasser und monoklin kristallisierend; $K_2S_2O_8$, schwer löslich in kaltem Wasser, löslicher in heißem Wasser, wird durch rasches Abkühlen der Lösung in säulenförmigen Kristallen erhalten; $BaS_2O_8 + 4\,H_2O$ entsteht durch Verreiben von Ammoniumpersulfat mit Bariumhydroxyd; es ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

Reaktionen.

Man verwende eine Lösung von Ammoniumpersulfat.

1. Wasser. Alle Persulfate zerfallen in wässeriger Lösung, in der Kälte langsam, in der Hitze rasch, in Sulfat, freie Schwefelsäure und Sauerstoff:

$$2\,S_2O_8'' + 2\,H_2O \rightarrow 4\,H^{\cdot} + 4\,SO_4'' + O_2$$

Ein großer Teil des Sauerstoffs entweicht als Ozon, leicht am Geruch und an der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier zu erkennen. Eine verdünnte Lösung von Ammonpersulfat zersetzt sich bei ca. 20° C langsam, ohne Sauerstoffentwicklung, indem dieser zur Oxydation eines Teiles des Stickstoffs zu Salpetersäure verwendet wird:

$$4\,S_2O_8'' + NH_4^{\cdot} + 3\,H_2O \rightarrow 8\,SO_4'' + NO_3' + 10\,H^{\cdot}$$

2. Verdünnte Schwefelsäure verhält sich wie Wasser.

3. Konzentrierte Schwefelsäure. Löst man ein festes Persulfat in konzentrierter Schwefelsäure bei 0°, so resultiert eine Flüssigkeit von stark oxydierenden Eigenschaften. Man nennt das so erhaltene Gemisch die Carosche[1]) Säure. Für Näheres über diese Säure vgl. S. 415.

4. Silbernitrat gibt schwarzes Silberperoxyd:

$$2\,Ag^{\cdot} + S_2O_8'' + 2\,H_2O \rightarrow 2\,SO_4'' + 4\,H^{\cdot} + Ag_2O_2$$

Versetzt man aber das Ammoniumpersulfat in konzentrierter Lösung mit Ammoniak und ganz wenig Silbersalz, so findet eine rasche Stickstoffentwicklung statt. Dabei erhitzt sich die Flüssigkeit zum Sieden. Es wird zuerst Silberperoxyd gebildet, welches das Ammoniak unter Freiwerden des Stickstoffs zu Wasser oxydiert (Katalyse)[2]).

[1]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1898, S. 845.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. XXXVII (1901), S. 255.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

5. Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Bleisalze werden auf Zusatz von Alkalien[1]) zu den Peroxyden oxydiert:

$$Mn(OH)_2 + S_2O_8'' + H_2O \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,SO_4'' + H_2MnO_3$$

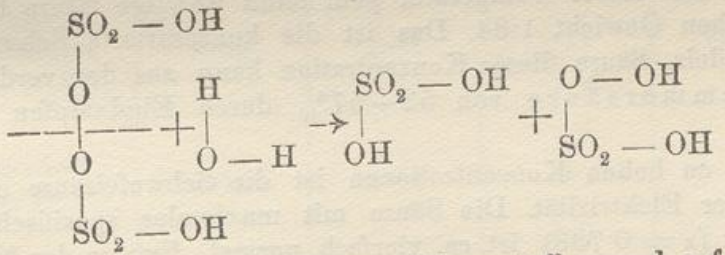
Durch diese letzte Reaktion verhält sich die Perschwefelsäure genau wie Wasserstoffperoxyd. Sie unterscheidet sich aber wesentlich von dieser Verbindung dadurch, daß sie Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt, daß sie mit Titansulfat keine Gelbfärbung und mit Chromsäure kein Chromperoxyd gibt (vgl. S. 66 u. 130). Ferrosalze werden leicht zu Ferrisalzen, ebenso Cerosalze zu gelb gefärbten Cerisalzen oxydiert und letztere werden durch einen Überschuß des Persulfats, bei Anwesenheit von Schwefelsäure, nicht wieder entfärbt (Unterschied von Wasserstoffperoxyd).

6. Bariumchlorid gibt in frisch bereiteten, kalten Lösungen nicht sofort eine Fällung, wohl aber nach einigem Stehen; beim Kochen scheidet sich sofort unlösliches Bariumsulfat aus.

7. Kaliumjodid wird nur sehr langsam in saurer Lösung durch die Perschwefelsäure zersetzt (Unterschied von der Sulfomonopersäure).

Sulfomonopersäure (Carosche Säure) $HO-O-SO_2-OH$

Diese Säure, welche zuerst von A. Beyer und V. Villiger[2]) im Jahre 1901 und zuletzt von R. Willstätter und E. Hauenstein[3]) untersucht wurde, entsteht durch Hydrolyse der Perschwefelsäure



und durch Einwirkung von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf konzentrierte Schwefelsäure:

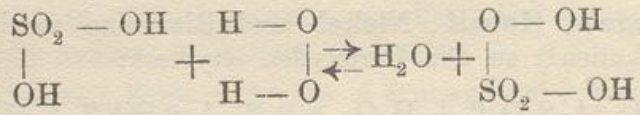
---

[1]) Mangan- und Bleisalze werden auch aus neutralen und schwach sauren Lösungen durch Alkalipersulfate quantitativ, Kobaltsalze aus neutraler Lösung unvollständig, aus saurer Lösung gar nicht, und Nickellösungen nur bei Gegenwart von Alkali gefällt. Wasserstoffperoxyd erzeugt in allen diesen Lösungen nur bei Gegenwart von Alkalihydroxyden eine Fällung von Peroxyd. Nickellösungen geben nicht einmal bei Gegenwart von Alkalihydroxyd mit Wasserstoffperoxyd schwarzes Peroxyd.

[2]) B. **34**, 853 (1901).

[3]) B. **41**, 1839 (1909).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN



Unterwirft man die Lösung der Caroschen Säure, bei Anwesenheit von wenig Wasser der Destillation unter Minderdruck, so verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links. Im Destillat läßt sich leicht H_2O_2 nachweisen.

Die Sulfomonopersäure kristallisiert in durchsichtigen Prismen, die bei 45° C unzersetzt schmelzen. Sie unterscheidet sich von Wasserstoffperoxyd dadurch, daß sie Permangansäure nicht reduziert, mit Titansäure keine Gelbfärbung und mit Chromsäure keine Blaufärbung gibt. Von der Perschwefelsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß sie aus Jodkaliumlösungen sofort schwarzes Jod ausfällt und Anilin zu Nitrosobenzol oxydiert.

Gruppe VI.

Silbernitrat erzeugt keine Fällung.

Bariumchlorid gibt weiße, in Säuren fast unlösliche Fällungen.

Schwefelsäure H_2SO_4.

Die reine konzentrierte Schwefelsäure, auch Monohydrat genannt, ($SO_3 + 1\,H_2O$), ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1·84. Beim Erhitzen gibt diese Säure schwere weiße Dämpfe von SO_3 ab, wobei der Siedepunkt sehr rasch von 331·7° auf 338° ansteigt. Bei dieser Temperatur geht dann 98%ige Säure über vom spezifischen Gewicht 1·84. Das ist die konzentrierte Schwefelsäure des Handels. Säure dieser Konzentration kann aus der verdünnteren Bleikammersäure von 53—57% durch Eindampfen erhalten werden.

Bis zu hohen Konzentrationen ist die Schwefelsäure ein guter Leiter der Elektrizität. Die Säure mit maximaler spezifischer Leitfähigkeit ($\varkappa = 0{\cdot}738$) ist ca. vierfach normal. Erst in der Nähe von 100% geht die Leitfähigkeit sprunghaft auf kleine Werte herab.

In konzentrierter Lösung zeigt die Schwefelsäure stufenweise Dissoziation und bildet dementsprechend auch saure und neutrale Salze.

In verdünnter Lösung dagegen verhält sich die Schwefelsäure wie ein starker Elektrolyt mit totaler Dissoziation. (Vgl. S. 15.)

Das Sulfation bildet komplexe Anionen, besonders mit den drei- und vierwertigen Kationen der seltenen Erden. Die Bildung solcher Komplexe zeigt sich durch die stark verzögerte oder ausbleibende

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Fällung mit Ba-Ion. In alkalischer Lösung werden die Komplexe zerstört.

Konzentrierte Schwefelsäure wird häufig als Trockenmittel verwendet. Der Wasserdampfdruck von 82%iger Schwefelsäure ist zwischen 20 und 95° rund $^1/_{80}$ von demjenigen des reinen Wassers.

Das Monohydrat kann mit beliebigen Mengen des Anhydrides SO_3 gemischt werden. Man bezeichnet solche Gemische als Oleum, wegen der öligen Beschaffenheit, oder als rauchende Schwefelsäure, weil sie in Berührung mit Luft weiße Nebel bilden. Einige physikalische Daten von häufig verwendeten Schwefelsäuren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Schwefelsäure	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$	Spezifisches Gewicht	Mol. H_2O pro Mol. SO_3	Smp.
4n H_2SO_4 bestleitende Säure	0·738	1·22	23·3	--
Kammersäure 53—57% H_2SO_4	0·49—0·42	1·43—1·47	5·83—5·13	−30 bis −25
Dihydrat $H_2SO_4 + H_2O$ 85·5% H_2SO_4	0·098	1·79	2	+ 9
konz. H_2SO_4 des Handels 98%ige H_2SO_4	0·06	1·84	1·11	ca. 0
Monohydrat 100%ige H_2SO_4	0·0157	1·83	1	+ 10·4
25%iges Oleum	—	1·93	0·71	ca. 0
45%iges Oleum	—	1·97	0·50	ca. + 35
60%iges Oleum	—	1·99	0·35	0

Löslichkeitsverhältnisse der Sulfate. Die meisten Sulfate sind löslich in Wasser, schwer löslich ist das Calcium-

sulfat, sehr schwer das Strontium- und Bleisulfat und so gut wie unlöslich das Bariumsulfat. Außerdem sind verschiedene basische Sulfate (Hg, Bi, Cr) in Wasser unlöslich, lösen sich aber meist leicht nach Zusatz von Säure.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Schwefelsäure** gibt selbstverständlich keine Reaktion.

2. **Silbernitrat** erzeugt in verdünnter Lösung keine Reaktion, in konzentrierter Lösung entsteht eine weiße, kristallinische Fällung (100 Teile Wasser lösen bei 18° 0·58 Teile Salz).

3. **Bariumchlorid** fällt aus den verdünntesten Lösungen weißes, in Säuren unlösliches Bariumsulfat.

4. **Bleiacetat** fällt weißes Bleisulfat, löslich in konzentrierter Kalilauge, konzentrierter Schwefelsäure, Ammonacetat und Ammontartrat (vgl. S. 207), auch in Natriumthiosulfat.

Um in den unlöslichen Sulfaten das SO_4-Ion nachzuweisen, behandelt man sie mit Soda, wobei unlösliches Karbonat und lösliches Natriumsulfat entsteht.

Bleisulfat (auch Calcium- und Strontiumsulfat) wird durch Kochen mit Sodalösung leicht zersetzt, Bariumsulfat auf diese Weise nur sehr unvollständig, leicht dagegen durch Schmelzen mit der vierfachen Sodamenge (vgl. S. 94).

Durch naszierenden Wasserstoff (Zink und Säure) werden die Sulfate nicht reduziert.

Aus Schwefelsäure, die über zweifach molar ist, wird beim Kochen mit Zink oder Cadmium langsam Schwefelwasserstoff entwickelt.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die neutralen Salze der Alkalien schmelzen schwer, ohne Zersetzung (Na_2SO_4 bei 1066°, K_2SO_4 bei 884°); die sauren Sulfate schmelzen sehr leicht ($KHSO_4$ bei 200°) unter Abgabe von Wasser und von SO_3 bei ca. 350° (vgl. S. 120).

Die Sulfate der alkalischen Erden und des Bleies erleiden beim Erhitzen mit der Bunsenflamme keine Zersetzung. Die übrigen Sulfate werden mehr oder weniger stark zersetzt.

Quantitative Zersetzung tritt ein beim Glühen mit Kieselsäure:

$$MgSO_4 + SiO_2 \rightarrow MgSiO_3 + SO_3$$

Alle Sulfate geben beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle Natriumsulfid, das auf blankes Silber gebracht und mit Wasser befeuchtet, einen schwarzen Fleck von Silbersulfid erzeugt, Heparreaktion.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Fluorwasserstoffsäure HF.

Vorkommen. Der Fluorwasserstoff wird in den Exhalationen von Vulkanen angetroffen Die wichtigsten fluorhaltigen Mineralien sind das Natriumaluminiumfluorid (Na_3AlF_6) Kryolit, auch Eisstein genannt, monoklin kristallisierend, dann der Fluorit (CaF_2) oder Flußspat, welcher regulär kristallisiert. In kleineren Mengen tritt der Fluorit oft als Begleiter in Zinkblenden, Bleiglanz und Pyriten auf. Ferner ist das Fluor ein wesentlicher Bestandteil des Apatits $Ca(PO_4)_2Ca_3$ 3 (F, Cl, OH)$_2$, auch findet es sich in vielen Silikaten, z. B. Topas $(SiO_4F_2)Al_2$, Lepidolith, Chondroit u. a. m.

Das Fluor ist also immer im Boden zu finden. Fluorgehalt (in *mg* Fluor pro Liter) im Quellwasser: ca. 1, in seltenen Fällen bis 6; in Fluß- und Seewasser: ca. 0·6 und in Meerwasser 0·2 bis 0·3.

Das Fluor ist auch ein ständiger Bestandteil der Pflanzen und des Tierkörpers. In Getreide- und Grasaschen sind 0·3—1‰ Fluor enthalten; in Knochenaschen 0·4—4‰.

Bildung. Der Fluorwasserstoff wird erhalten durch Zersetzung der Fluoride mittels konzentrierter Schwefelsäure in Platin- oder Bleiretorten:

$$CaF_2 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow Ca(HSO_4)_2 + 2\,HF$$

Eigenschaften. Der Fluorwasserstoff ist bei Temperaturen über 20° C ein farbloses Gas, das sich durch Abkühlung leicht zu einer bei 19·4° C siedenden, leicht beweglichen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit kondensieren läßt, die aus Doppelmolekülen H_2F_2 besteht. Die Dämpfe des Fluorwasserstoffs besitzen einen stechenden Geruch und sind außerordentlich giftig. Auf der Haut erzeugt konzentrierte Flußsäure sehr schmerzhafte Wunden.

Die wässerige Lösung von 35·4% mit dem spez. Gew. 1·15 siedet bei 120° (Siedepunktmaximum).

Verdünntere Lösungen lassen sich durch Eindampfen bis zu diesem Gehalt konzentrieren, während konzentriertere Lösungen beim Eindampfen HF verlieren, bis der Gehalt auf 35·4% HF gesunken ist.

Von allen Säuren unterscheidet sich die Fluorwasserstoffsäure durch ihre Fähigkeit Kieselsäure aufzulösen, eine Eigenschaft, die in der Technik zum Ätzen von Glas, in der analytischen Chemie zum Nachweis des Fluors und der Kieselsäure und ebenso zur Aufschließung von Silikaten verwendet wird.

Wegen der leichten Angreifbarkeit des Glases muß die Flußsäure in Platin-, Wachs- oder Hartgummiflaschen aufbewahrt und in Platin- oder Bleigefäßen dargestellt werden.

Fluorwasserstoff reagiert mit SiO_2 wie folgt:

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$SiO_2 + 4\,HF \rightarrow 2\,H_2O + SiF_4$$
$$\text{und } SiF_4 + 2\,HF \rightarrow H_2SiF_6$$

Die Geschwindigkeit des Angriffs ist je nach Korngröße der Kieselsäure sehr verschieden.

So fand Mackintosh[1]) bei der Einwirkung von 9%iger Flußsäure im Überschuß auf Quarz- und Opalpulver, daß der Quarz nach einer Stunde 1·56%, der Opal dagegen 77·28% seines Gewichtes verloren hatte.

Übergießt man gefällte und geglühte Kieselsäure mit starker Flußsäure, so löst sie sich fast momentan unter Zischen und starker Erwärmung und Schäumen auf, während Quarzpulver nur ganz allmählich in Lösung geht.

Die meisten Silikate stehen in bezug auf ihre Angreifbarkeit durch Flußsäure, zwischen der gefällten Kieselsäure und dem Quarz, doch gibt es eine Anzahl Silikate, die noch schwerer als Quarz und sogar einige, die nur unvollständig durch Flußsäure aufgeschlossen werden.

Der hohe Siedepunkt der Fluorwasserstoffsäure, sowie die Bildung saurer Salze lassen auf eine Polymerisation des Fluorwasserstoffs schließen. In wässeriger Lösung sind also bei hoher Konzentration neben F′-Ion auch noch HF'_2-Ion und noch komplexere Ionen vorhanden.

Die Dissoziationskonstante der Fluorwasserstoffsäure hat daher nur für einen kleinen Konzentrationsbereich im Sinne einer einwertigen Säure Gültigkeit. So findet E. Deussen[2]) für den Bereich von 0·01—0·001 normalen Lösungen, in denen die Flußsäure nicht mehr stark assoziiert ist, für die Dissoziationskonstante die Werte:

$$\frac{(H^{\cdot})\cdot(F')}{(HF)} = 7{\cdot}8\,.\,10^{-4} \text{ bis } 7{\cdot}4\,.\,10^{-4}$$

während die Dissoziation der dimeren Säure nach:

$$H_2F_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + HF_2$$

als sehr weitgehend anzunehmen ist.

Die Fluorwasserstoffsäure ist also etwa von der Stärke der Ameisensäure. Die Lösungen der Alkalifluoride reagieren daher nur schwach alkalisch.

Charakteristisch für das Fluor ist seine Neigung zur Bildung von Komplexen mit drei- und mehrwertigen Kationen, die zum Teil sehr beständige Anionen darstellen:

---

[1]) Chem. News 54, 102 (1886).
[2]) Z. f. anorg. Chem. 44, 315 (1905).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$(AlF_6)'''$, $(Fe^{III}F_6)'''$, $(Ti^{III}F_6)'''$, $(V^{III}F_6)'''$, $(Zr^{IV}F_6)''$, $(Zr^{IV}F_5OH)''$
$(Ti^{IV}F_6)''$, $(BF_4)'$, $(Nb^{V}F_6)'$, $(Ta^{V}F_6)'$ u. a. m.

Unter diesen gehören die Zirkonfluoride zu den stabilsten Fluorkomplexen. Zirkonnitrat entzieht daher den meisten Fluorsalzen das Fluorion zur Bildung der oben erwähnten Fluorkomplexe.

Infolge der Komplexbildung mit Fe''' und Al''' löst sich das CaF_2 in Ferrichlorid, in Aluminiumchlorid und in Zirkonnitrat. In Aluminiumchlorid löst sich nur gefälltes CaF_2 vollständig.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Fluoride der Alkalien, des Silbers, Aluminiums, Zinns und des Quecksilbers sind in Wasser löslich. Unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich sind die Fluoride der alkalischen Erden, des Bleis, Magnesiums und Zinks.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende für die Reaktionen 1, 2 und 3 gepulvertes Fluorcalcium und für die Reaktionen 4, 5, 6 und 7 eine Lösung von Fluornatrium.

1. **Verdünnte Schwefelsäure**[1]) wirkt nur wenig ein.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure**[2]) reagiert leicht in der Wärme unter Entwicklung von Fluorwasserstoff:[3])

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2\,HF$$

Wird diese Reaktion im Reagenzglas vorgenommen, so greift der Fluorwasserstoff das Glas an unter Bildung von flüchtigem Fluorsilicium nach

$$SiO_2 + 4\,HF \rightarrow 2\,H_2O + SiF_4$$

Das bei diesen Reaktionen entstehende Fluorsilicium ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das durch Wasser sehr leicht in Kieselsäure und Fluorwasserstoffsäure gespalten wird, wobei die Metakieselsäure alsbald zur Gallerte polymerisiert.

---

[1]) Keine Entwicklung von Fluorwasserstoff. Dagegen gibt wässerige verdünnte Fluorwasserstoffsäure eine glatte transparente Glasätzung, während dampfförmiger Fluorwasserstoff das Glas rauh anätzt.

[2]) Nach Ruff u. Braun (B. 1914, S. 646) wendet man zur Darstellung der Flußsäure 90%ige Schwefelsäure an. Bei anhydridhaltiger Schwefelsäure kann die HF-Bildung ganz ausbleiben, indem sich die schwerflüchtige Fluorsulfonsäure ($SO_2F(OH)$) bildet.

[3]) Das wasserfreie Aluminiumfluorid (AlF_3) ist unlöslich in Wasser und wird durch Kochen mit konz. H_2SO_4 nicht zersetzt; nur durch Schmelzen mit Soda kann es aufgeschlossen werden. Beim Erhitzen sublimiert es unzersetzt. Die wasserhaltigen Aluminiumfluoride ($AlF_3 + 3^1/_2H_2O$ und $2\,AlF_3HF + 8\,H_2O$) sind löslich in Wasser und werden durch Schwefelsäure leicht zersetzt.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$a)\ SiF_4 + 3\,H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4\,HF\ ^{1})$$

Fluorsilicium aber verbindet sich leicht mit Fluorwasserstoff zur komplexen Kieselfluorwasserstoffsäure:

$$b)\ SiF_4 + 2\,HF \rightarrow [SiF_6]H_2$$

einer Verbindung, die in Wasser ziemlich beständig ist. Es finden demnach bei der Einwirkung von SiF_4 auf Wasser die in Gleichung *a*) und *b*) dargestellten Vorgänge gleichzeitig statt; die Gesamtreaktion ist daher:

$$3\,SiF_4 + 3\,H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 2\,H_2SiF_6$$

Erhitzt man also ein Fluorid im Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure und läßt die entweichenden Dämpfe auf Wasser wirken, indem man einen befeuchteten Glasstab in das Reagenzglas hält, so wird das Wasser am Glasstab infolge der Ausscheidung von Kieselsäuregallerte getrübt. Man nennt diese Probe die Tetrafluoridprobe.

Bemerkung. Obwohl die Tetrafluoridprobe bei Anwendung größerer Fluoridmengen nie versagt, so bleibt sie bei gewissen fluorhaltigen Mineralen, wie Topas, Turmalin usw., aus. Sie kann aber auch bei reinem Fluorid ganz ausbleiben, namentlich wenn das Fluorid in geringer Menge gemengt mit einem großen Überschuß der leicht angreifbaren Modifikation der Kieselsäure vorliegt, worauf K. Daniel[2]) zuerst aufmerksam gemacht hat. Das Versagen der Probe ist auf die Bildung von nichtflüchtigen Oxyfluoriden zurückzuführen. In den hochpolymeren Molekülen der noch teilweise hydratisierten Kieselsäure sind genügend reaktionsfähige Stellen anzunehmen, die wie folgt reagieren:

$$\begin{array}{l} \text{OH} \\ | \\ =\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=\text{O} \end{array} + \text{HF} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup\ \diagdown \\ =\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \end{array} \text{F}.\,H_2O$$

Aus diesem Grunde fällt die Tetrafluoridprobe negativ aus, wenn eine relativ große Menge amorpher, hydratisierter Kieselsäure vorhanden ist. Ebenso kann bei geringen Mengen von Quarz die Probe versagen — auch wenn genügend Fluorid vorhanden ist — infolge der schweren Angreifbarkeit des Quarzes. Man verwende daher für die Tetrafluoridprobe stets feingepulverten Quarz.

Nach Daniel führt man die Tetrafluoridprobe auf Fluor am vorteilhaftesten aus wie folgt:

---

[1]) Versuche zur Bestimmung des Gleichgewichtes von E. Baur, Z. phys. Ch. 48, 483 (1904).

[2]) Z. f. anorg. Ch. 38, 299 (1904).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die auf Fluor zu prüfende Substanz wird mit ungefähr der dreifachen Menge feinstem ausgeglühten Quarzpulvers gemischt und dann in einem Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt. Nun verschließt man das Reagenzglas mit einem einfach durchbohrten Kork mit seitlichem Ausschnitt. Durch die Bohrung des Korkes geht ein unten verdickter, mit schwarzem Asphaltlack bestrichener Glasstab, an dessen unterem Ende ein Tropfen Wasser hängt. Man schiebt den Glasstab so weit in die Röhre hinein, daß das untere Ende etwa um den $1^1/_2$fachen Röhrchendurchmesser von dem Reaktionsgemisch entfernt ist. Erwärmt man nun gelinde über einem kleinen Flämmchen, so bildet sich fast momentan ein Kranz von gallertiger Kieselsäure am Wassertropfen, die sich gegen den schwarzen Asphaltlack scharf abhebt. In Röhrchen von 1 *cm* Durchmesser lassen sich Fluormengen, entsprechend 1 *mg* Fluorcalcium, in Röhren von 0·5 *cm* Durchmesser Fluormengen entsprechend 0·1 *mg* Fluorcalcium sicher nachweisen.

3. Die Ätzprobe. Die auf Fluor zu prüfende, kieselsäurefreie Substanz wird im Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und mit einem Uhrglas bedeckt, dessen konvexe Seite mit einem dünnen Wachsüberzug versehen ist. An einzelnen Stellen wird das Wachs entfernt. Durch gelindes Erhitzen tritt bei Anwesenheit von Fluor an den betreffenden Stellen Glasätzung auf. Während des Versuches ist für genügende Kühlung des Uhrglases durch Aufgießen von Wasser zu sorgen.

Beim Nachweis von Spuren von Fluor läßt man den Tiegel mit dem Uhrglas 12 Stunden lang kalt stehen und erwärmt erst dann einige Minuten. Bei Anwesenheit von nur 0·0003 *g* Fluorcalcium läßt sich die Ätzung noch deutlich erkennen, vorausgesetzt, daß man einen Tiegel von passender Größe zum Versuche wählt.

Enthält die Substanz neben Fluorid noch viel amorphe Kieselsäure oder liegt ein durch Schwefelsäure schwer zersetzbares Silikat (Topas usw.) vor, so versagt die Tetrafluoridprobe, wie oben erwähnt. In diesen Fällen muß das Silikat aufgeschlossen werden und nach Abtrennung des Fluors als CaF_2 wird die Ätzprobe ausgeführt:

Die aufzuschließende Probe wird mit der sechsfachen Menge Soda vermischt, im Platintiegel zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt. Das Fluor geht dabei als NaF, die Kieselsäure als Na_2SiO_3 in Lösung.

Die Kieselsäure wird nun mit Ammonsalzen, Zinkoxydammoniak oder mit Cadmiumhydroxyd aus der Alkali reagierenden Lösung gefällt (vgl. S. 437). Aus dem neutralisierten Filtrat wird dann das Fluor mit $CaCl_2$ als CaF_2 gefällt. Mit dem getrockneten CaF_2 wird hierauf die Ätzprobe ausgeführt.

4. Silbernitrat erzeugt aus löslichen Fluoriden keine Fällung.

5. **Bariumchlorid** erzeugt in neutraler Lösung von Alkalifluoriden sowie in freier Flußsäure eine dicke, voluminöse Fällung von Bariumfluorid, das in großen Mengen von Mineralsäure löslich ist. Übersättigt man die saure Lösung mit Ammoniak, so wird kein Bariumfluorid gefällt, auch nicht beim Kochen der Lösung, weil das Bariumfluorid (wie das Calciumfluorid) in viel Ammonsalz löslich ist.

6. **Calciumchlorid** erzeugt eine weiße, schleimige Fällung, schwer löslich in Salz- und Salpetersäure, fast unlöslich in Essigsäure. Das gefällte Calciumfluorid ist wegen seiner schleimigen Beschaffenheit außerordentlich schwer zu filtrieren.

Leichter filtrierbar wird der Niederschlag, wenn man ihn zusammen mit Calciumkarbonat erzeugt. Wird der gewaschene Niederschlag schwach geglüht und dann mit verdünnter Essigsäure behandelt, so hinterbleibt das Calciumfluorid in dichter Form.

Für die Entfernung kleiner Mengen Calciumfluorid aus einer Lösung verwendet man am besten eine Reagenzglaszentrifuge.

7. **Ferrichlorid** bildet in ganz schwach saurer Lösung mit Fluorion das farblose komplexe Anion FeF_6'''. Infolge der Bildung dieses Ions wird das rote Ferrirhodanid auf Zusatz von Fluorion entfärbt. Das Natriumsalz Na_3FeF_6 ist in konzentrierter Natriumchloridlösung schwer löslich.

Durch Laugen und Ammoniak wird der Komplex unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$ zersetzt.

8. **Bleichlorid.** Eine gesättigte Bleichloridlösung erzeugt in neutraler Lösung von Alkalifluorid eine kristalline Fällung von Bleifluorchlorid PbFCl, das im überschüssigen Fällungsmittel unlöslich, in Salzsäure und Essigsäure aber leicht löslich ist[1]).

9. **Zirkonnitrat.** Versetzt man eine Fluoridlösung mit Zirkonnitrat, so entsteht ein weißer Niederschlag von Zirkonfluorid, der sich im Überschuß von Zirkonnitrat löst, unter Bildung des Zirkonfluoridkomplexes, der sehr beständig ist.

Wird zu einer Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium ca. 10 *ccm* (ca. *m*/20) ein Überschuß von Zinkonnitrat ca. 100 *ccm* (ca. *m*/40) gegeben, so entsteht ein selbst in starker Salzsäure beständiger, roter Zirkonalizarinlack. Die so erhaltene Lösung ist haltbar und wird zur Prüfung auf sehr geringe Mengen Fluor ca. 100 mal verdünnt; mit konzentrierter Salzsäure und hierauf mit einer Fluoridlösung versetzt, tritt durch Freisetzen der Alizarinsulfosäure Gelbfärbung ein. Es läßt sich nach geeigneter Versuchsanordnung $^1/_{1000}$ *mg* Fluor noch erkennen. Gibt man zum salzsauren Reagens festes CaF_2, AlF oder Silicofluoride, so tritt selbst mit diesen die Reaktion ein.

[1]) Vgl. Stark, Z. f. anorg. Ch. 70, 173 (1911).

Die Prüfung mit Alizarinzirkonlack ist meistens einfacher als die Ätzprobe. Phosphorsäure und Schwefelsäure in größerer Menge stören jedoch die Reaktion[1]).

10. Lantanacetat fällt auch noch aus sehr verdünnten Alkalifluoridlösungen beim Erhitzen weißes basisches Fluorid.

11. Aluminiumhydroxyd. Versetzt man frischgefälltes, bis zur neutralen Reaktion ausgewaschenes Aluminiumhydroxyd mit einer neutralen Alkalifluoridlösung, so bildet sich der Kryolitkomplex nach:

$$6\,F' + Al(OH)_3 \rightarrow (AlF_6)''' + 3\,OH'$$

wobei stark alkalische Reaktion infolge der freiwerdenden Hydroxylionen auftritt. (Rötung von Phenolphtalein.) Diese Probe eignet sich zur Unterscheidung von Aluminium- und Zinkhydroxyd.

Aufschließung von unlöslichen Fluoriden.

a) Fluorcalcium läßt sich durch Schmelzen mit Natriumkarbonat nicht vollständig aufschließen. Der wässerige Auszug der Schmelze enthält zwar immer beträchtliche Mengen Fluor, aber nie die Gesamtmenge desselben. Mischt man aber das Fluorid mit Kieselsäure[2]) oder einem Silikat, so findet vollständige Zersetzung statt. Laugt man die Schmelze mit Wasser aus, so gehen Fluornatrium und Natriumsilikat in Lösung, während das Calcium als Karbonat ungelöst zurückbleibt und durch Behandeln mit Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden kann.

b) Die Fluoride werden alle leicht durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Sulfate übergeführt[3]), die man, wie unter Schwefelsäure angegeben, weiter auf Basen untersucht.

Nachweis von Fluor in fluorhaltigen Silikaten.

Der Aufschluß von Topas und ähnlichen Mineralien erfolgt sehr schwer. Erhitzt man sie aber mit Kaliumbisulfat ($KHSO_4$) im schwerschmelzbaren Glasrohr, so zersetzen sie sich leicht unter Abgabe von SiF_4, das in Natronlauge aufgefangen wird. Mittels den obenerwähnten Reaktionen läßt sich dann Fluor nachweisen.

Nachweis von Fluor in Pyriten nach F. P. Treadwell.

Manche Pyrite enthalten geringe Mengen Fluor, was für die Darstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren schädlich

---

[1]) Vgl. De Boer, Chem. Weekblad (1924).

[2]) $CaF_2 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2\,NaF$

Dieses Gleichgewicht wird durch die Anwesenheit von Kieselsäure nach rechts verschoben unter Bildung von Silicofluorid:

$CaCO_3 + 6\,NaF + 4\,SiO_2 \rightarrow Na_2SiF_6 + 2\,Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + CO_2$

[3]) Ausgenommen AlF_3 (vgl. S. 421, Fußnote 3).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

ist. Wegen des hohen Schwefelgehaltes im Pyrit bereitet der direkte Nachweis des Fluors Schwierigkeiten.

Man mischt 2 *g* fein gepulverten Pyrit mit 12 *g* Natriumperoxyd und 1 *g* Na_2CO_3,[1]) bringt das Gemisch in einen geräumigen Nickeltiegel, bedeckt die Mischung mit 2 *g* Na_2O_2 und erhitzt im bedeckten Tiegel über sehr kleiner Flamme. In wenigen Minuten tritt eine sehr heftige Reaktion ein, wobei der Schwefel quantitativ zu Sulfat und das Eisen in Fe_2O_3 oxydiert wird:

$$2\,FeS_2 + 15\,Na_2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4\,Na_2SO_4 + 11\,Na_2O$$

Sobald die Masse ruhig schmilzt, läßt man erkalten, nimmt mit Wasser auf und filtriert. Alles Fluor befindet sich nun im Filtrat, das als Calciumfluorid abgeschieden und mittels der Ätzprobe (S. 423) nachgewiesen wird.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Neutrale trockene Alkalifluoride zersetzen sich beim Glühen nicht, sind aber ebenso wie das Calciumfluorid bei heller Glut schon merklich flüchtig.

Beim Glühen in feuchter Luft, zumal bei Gegenwart von Kieselsäure, tritt langsame Zersetzung ein nach:

$$CaF_2 + H_2O + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + 2\,HF$$

Saure Fluoride geben beim Erhitzen leicht Fluorwasserstoff ab, bemerkbar an der starken Ätzung des Reagenzglases, in dem die Erhitzung vorgenommen wird.

Das freie Fluor F. At.-Gew. = 19·00.

Ordnungszahl 9; Gasdichte 38·0 (Wasserstoff = 2); Dichte (flüssig) 1·14; Schmelzpunkt —223°; Siedepunkt —187°; Wertigkeit 1;
Potential $F_2/2\,F' = 1{\cdot}9$.

Das freie Fluor F_2 ist ein schwach gelbgrünes Gas von stechendem Geruch.

Darstellung und Eigenschaften. Fluor ist als das elektronegativste Element äußerst reaktionsfähig. Typisch für das Fluor ist seine Fähigkeit, die Elemente, mit denen es sich verbindet, zur Betätigung ihrer höchsten Valenzstufen anzuregen. So entsteht z. B. mit Schwefel SF_6, mit Osmium OsF_8 usw. Außer mit Sauerstoff und den Edelgasen verbindet es sich mit allen Elementen. Mit Sauerstoff bildet es weder Oxyde noch Oxydsäure, es tritt also nie mit positiver Wertigkeit auf. Seine Darstellung gelingt nur durch anodische Oxydation.

[1]) Enthält der Pyrit keine Gangart, so fügt man noch 0·1 *g* Kieselsäure hinzu.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

H. Moissan[1]) stellte das Fluor zum erstenmal dar durch Elektrolyse einer Lösung von saurem Kaliumfluorid KHF_2 in wasserfreier Flußsäure bei -23^0. Er benützte als Gefäß ein U-Rohr aus Platin und Elektroden aus Platiniridium.

In neuester Zeit wurde die Darstellung des Fluors sehr vereinfacht durch Argo, Mathers, Humiston und Anderson[2]) und dann durch Fr. Meyer und W. Sandow[3]). Die genannten Autoren erkannten die Notwendigkeit mit vollkommen wasserfreien Elektrolyten zu arbeiten, wodurch die Verwendung von Kupfer und Graphit als Elektrodenmaterial möglich wird. Sie elektrolysierten eine Schmelze von Alkalifluorid bei 220—300°, die leicht vollkommen wasserfrei hergestellt werden kann, mit einer Kupferkathode und einer Graphitanode, wobei das Fluor mit Stromausbeuten bis 77% erhalten wurde. Zur Aufnahme des Elektrolyten diente ein Graphittiegel.

Solange noch Spuren von Wasser im Elektrolyten vorhanden sind, wird anodisch vorwiegend Ozon entwickelt, welches die Graphitanode stark angreift, während an der vollkommen trockenen Anode das Fluor ohne merkliche Verunreinigung durch Tetrafluorkohlenstoff entwickelt wird[4]).

Verhalten des Fluors in wässeriger Lösung. Fluor entreißt dem Wasser seinen Wasserstoff unter Bildung von Fluorwasserstoff, während der freigesetzte Sauerstoff je nach den Versuchsbedingungen sich verschieden verhält. Bei Zimmertemperatur wird nach Fr. Fichter[5]) vorwiegend Wasserstoffsuperoxyd gebildet, das sich aber nur bis zu einem Gehalt von 0·2% anreichert. Bei Kühlung und großem Fluorüberschuß wird vorwiegend Ozon gebildet. Für die Oxydationen, die sich mit Fluor in wässeriger Lösung ausführen lassen, sei auf die Arbeiten von Fr. Fichter in den Helv. Chim. Acta verwiesen.

Im folgenden sind einige der von Fichter untersuchten Oxydationen kurz angeführt:

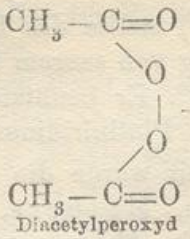
1. $2\,SO_4'' + F_2 \rightarrow S_2O_8'' + 2\,F'$
2. $2\,CO_3'' + F_2 \rightarrow C_2O_6'' + 2\,F'$
3. $2\,PO_4''' + 2\,F_2 \rightarrow P_2O_8'' + 4\,F'$
4. $2\,Co'' + F_2 \rightarrow 2\,Co''' + 2\,F'$

In Analogie zu den Reaktionen 1 bis 3 entsteht aus dem einwertigen Acetation durch die Oxydation mit Fluor das Diacetylperoxyd:

---

[1]) Vgl. H. Moissan, Das Fluor und seine Verbindungen (1900), 79 ff.
[2]) Tr. A. Elektrochem. Soc. 35, 335 (1919); 36, 207 (1919).
[3]) B. 54, 759 (1921).
[4]) Vgl. W. D. Treadwell und A. Köhl, Helv. Chim. Acta IX. 685 (1926).
[5]) Helv. Chim. Acta IX. 1093 (1926).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

5. $2\,CH_3COO' + F_2 \rightarrow$  $+ 2\,F'$

Diacetylperoxyd

Reaktionen auf trockenem Wege.

Das Fluor verbindet sich mit den meisten Metallen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Unter Feuererscheinung reagiert es mit Silicium zu SiF_4, mit Bor zu BF_3 und mit Holzkohle zu CF_4.

Gold und die Platinmetalle werden in der Hitze ebenfalls heftig angegriffen. Kupfer und Silber erhalten bei gewöhnlicher Temperatur einen Überzug von Fluorid, der sie bis gegen 300° C vor weiterem Angriff schützt. Von ganz trockenem Fluorgas wird auch Glas unter 100° C nur wenig angegriffen.

Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_6.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist nur in wässeriger Lösung bekannt; ihre Salze sind recht beständig.

Bildung. Beim Einleiten von Siliciumtetrafluorid in Wasser bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Kieselsäurehydrat:

$$3\,SiF_4 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,SiF_6'' + 4\,H^{\cdot} + H_2SiO_3$$

Nach dieser Darstellungsweise entstehen nur verdünnte Lösungen der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Eine 13·3%ige Lösung von H_2SiF_6 siedet bei 720 *mm* Druck noch unzersetzt. Konzentriertere Säure gibt einen SiF_4 reichen Dampf. Im Kondensat scheidet sich Kieselsäure aus.

Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Fluorsilikate sind in Wasser löslich; eine Ausnahme machen das Kalium, Rubidium und das Bariumsalz, die in Wasser sehr schwer, in 50%igem Alkohol ganz unlöslich sind.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kieselfluornatrium (Na_2SiF_6).

1. **Verdünnte Schwefelsäure** wirkt nur wenig ein.

2. **Konzentrierte Schwefelsäure** zersetzt alle Fluorsilikate leicht unter Entwicklung von Fluorsilicium und Fluorwasserstoff:

$$Na_2SiF_6 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SiF_4 + 2\,HF$$

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

wird diese Reaktion im Platintiegel vorgenommen, so gibt das entweichende Gas die Ätzprobe sowie die Tetrafluoridprobe.

3. **Silbernitrat** erzeugt keine Fällung.

4. **Bariumchlorid** erzeugt eine kristallinische Fällung von $BaSiF_6$. Molare Löslichkeit bei $17^0 = 1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$.

5. **Kaliumchlorid** erzeugt aus nicht zu verdünnten Lösungen eine gallertige Fällung von Kieselfluorkalium (K_2SiF_6). Molare Löslichkeit bei $17{\cdot}5^0 = 1{\cdot}7$ Im Überschuß von Kaliumchlorid und in 50%igem Alkohol ist das Kieselfluorkalium so gut wie unlöslich, leicht löslich dagegen ist es in Ammoniumchlorid.

6. **Ammoniak** zersetzt beim Erwärmen alle löslichen Fluorsilikate unter Abscheidung von gallertiger Kieselsäure:

$$SiF_6'' + 4\,OH' \rightarrow 6\,F' + H_2SiO_3 + H_2O$$

7. **Alkalihydroxyd** und **Alkalikarbonate** zersetzen die Fluorsilikate schon in der Kälte unter Abscheidung von gallertiger Kieselsäure.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Fluorsilikate werden in der Hitze in Fluorid und Fluorsilicium zersetzt:

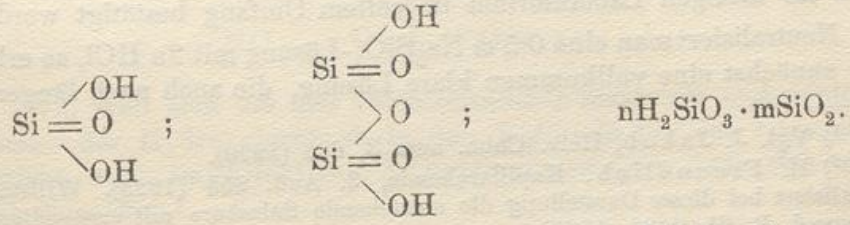
$$K_2SiF_6 \rightarrow 2\,KF + SiF_4$$

Das entweichende Gas trübt Wasser, der Rückstand gibt alle Reaktionen der Fluorwasserstoffsäure.

Gruppe VII.

Feuerbeständige Säuren, die mit Alkalien lösliche Salze bilden.

Kieselsäure.



Metakieselsäure, Dikieselsäure, Polykieselsäure.

Vorkommen. Kieselsäurehydrate finden sich in der Natur als amorphe Stoffe von schwankendem Wassergehalt, so der Wasseropal mit ca. 36% Wasser, der Opal mit 5—12% und der Hyalith

mit ca. 3%; aber keiner dieser Stoffe stellt eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung dar.

Das Anhydrid (SiO_2) kommt hexagonal trapezoedrisch-tetradoedrisch kristallisierend als Quarz (Bergkristall) vor, als Tridymit (Umwandlungspunkt 875°) rhombisch, durch Zwillingsbildung pseudohexagonal und als Christobalit (Umwandlungspunkt 1470°) kubisch kristallisierend.

Ferner findet sich amorphe Kieselsäure und das kristallisierte Anhydrid sehr häufig miteinander gemischt als Feuerstein, Achat, Chalcedon, Jaspis usw.

Am häufigsten findet sich die Kieselsäure in zahlreichen Salzen, denen komplexe Kieselsäuren zugrunde liegen[1]).

Bildung und Eigenschaften.

Die Kieselsäure kann leicht rein erhalten werden:

a) durch Hydrolyse des Chlorids nach:

$$SiCl_4 + 3\,HOH \rightarrow H_2SiO_3 + 4\,Cl' + 4\,H^{\cdot}\ ^{2})$$

b) durch Zersetzen des Methylesters mit Wasser nach Grimaux[3]):

$$Si(OCH_3)_4 + 3\,HOH \rightarrow H_2SiO_3 + 4\,CH_3OH$$

c) durch Zersetzung von Monosilan (Silicomethan) mit Wasser:

$$SiH_4 + 2\,H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4\,H_2$$

d) durch Zersetzung von Alkalisilikaten (Wassergläsern) mit Säuren:

$$SiO_3'' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow H_2SiO_3$$

Das Kieselsäurehydrat, welches durch Ansäuern von Wasserglaslösung entsteht, ist von Graham[4]) zuerst untersucht worden. Sehr wertvolle Angaben über dessen Eigenschaften verdanken wir Mylius und Groschuff[5]). Die Beobachtungen dieser Autoren sind von Willstätter[6]) und auch durch eingehende Versuche von W. Wieland im hiesigen Laboratorium in vollem Umfang bestätigt worden.

Neutralisiert man eine 0·5 *m* Na_2SiO_3-Lösung mit 2n HCl, so erhält man zunächst eine vollkommen klare Lösung, die auch nach längerem

---

[1]) Vgl. J. Jakob, Helv. Chim. acta 3, 669 (1920).

[2]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl. 858 (1923). Willstätter neutralisiert bei dieser Darstellung die entstehende Salzsäure mit suspendiertem Silberoxyd. B. 61, 2280 (1928).

[3]) C. r. 89, 1434 (1884).

[4]) A. 121, 36 (1862).

[5]) B. 39, 116 (1906).

[6]) B. 61, 2280 (1928).

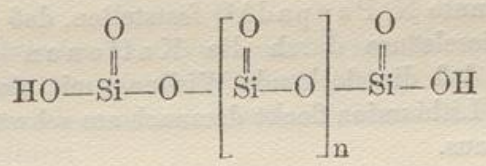
UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

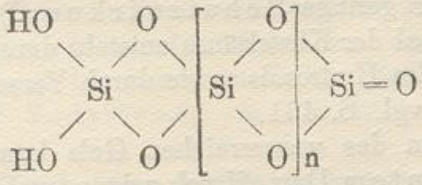
Stehen keine Trübung zeigt. Die Lösung stellt indessen einen metastabilen Zustand des Kieselsäurehydrats dar.

Versetzt man die Lösung mit Na_2SiO_3 bis zum Umschlagspunkt von Phenolphtalein ($p_H = 8{\cdot}5-9$), so trübt sich vorerst die Lösung und erstarrt dann bald zu einer opaleszierenden Gallerte.

In den ersten 1—2 Tagen verhält sich das Kieselsäurehydrat wie ein molekular gelöster Stoff: Das Kieselsäurehydrat diffundiert anfänglich bis zu 90% und mehr[1]) durch Kollodiummembranen und erzeugt eine gut meßbare Gefrierpunktsdepression, die einem Molekulargewicht von ca. 150 entsprechen würde. Ein großer Teil der Kieselsäure zum mindesten muß daher molekular gelöst angenommen werden. Da aber das Silicium in wässeriger Lösung seine Nebenvalenzen (zwei) mit größter Energie betätigt, ist selbst für die molekular gelöste Kieselsäure im Gegensatz zur Kohlensäure eine meßbare Flüchtigkeit nicht zu erwarten.

Mit der Kieselsäurehydratlösung geht nun eine langsame Veränderung vor: Ihre Gefrierdepression nimmt allmählich ab. Nach 2—3 Tagen hat die Lösung die Fähigkeit angenommen, Eiweißlösungen zu koagulieren. Das primäre Kieselsäurehydrat verliert allmählich in der Kälte, rascher beim Erhitzen einen Teil seines Hydratwassers, und zwar derart, daß eine Polymerisation der primären Hydratmoleküle erfolgt, wobei die Bildung der folgenden beiden Typen der Kieselsäure zu erwarten sind:

I.


II.


Wie weit sich der hier veranschaulichte maximale und minimale Abstand der Hydroxylgruppen in den Eigenschaften der Kieselsäure auswirkt, z. B. im selektiven Adsorptionsvermögen, läßt sich noch nicht übersehen.

Die polimerisierte, aber noch klare Lösung der Kieselsäure wird als Hydrosol bezeichnet, während wasserhaltige, gefällte Kieselsäurehydrate Hydrogele darstellen.

[1]) Zsigmondy und Heyer, Z. f. anorg. Chem. 68, 169 (1910).

Das Hydrosol der Kieselsäure kann durch Dialyse weitgehend gereinigt werden; vgl. Zsigmondy und Heyer[1]).

Sehr bemerkenswert ist, daß die Teilchen der hydrosolen Kieselsäure im allgemeinen negativ geladen sind und sowohl in saurer wie in schwach alkalischer Lösung zur Anode wandern. Erst in Gegenwart von sehr viel Wasserstoffionen kehrt die Kieselsäure ihren Wanderungssinn um und geht zur Kathode.

Es hängt dies offenbar damit zusammen, daß die Siliciumatome auch dem Hydroxyl des Wassers gegenüber ihre beiden Nebenvalenzen betätigen, wodurch eine Aufladung der Teilchen erfolgt. Wir haben uns vorzustellen, daß auf diese Weise auf der Oberfläche der Teilchen eine elektrische Doppelschicht ausgebildet wird, mit dem negativen Belag auf den Teilchen, dem positiven in der Lösung. Die elektrische Energie dieser Doppelschicht reicht aus, die Teilchen wie Ionen in Lösung zu halten und insbesondere die Vereinigung der kolloiden Teilchen zu verhindern. Das Potential einer solchen Doppelschicht muß erfahrungsgemäß ca. 60 Millivolt betragen, um die Teilchen in Lösung halten zu können.

Zusatz von sehr viel H-Ionen vermindert zunächst diese Doppelschicht und begünstigt die Ausfällung der Kolloidteilchen. Durch einen großen Überschuß aber wird die Doppelschicht durch Adsorption erneut aufgebaut, und zwar mit umgekehrten Vorzeichen der Beladung. Das Kieselsäureteilchen ist jetzt positiv geladen und wandert zur Kathode.

In der Tat konnte N. Pappadà[2]) feststellen, daß die Koagulation von hydrosoler Kieselsäure durch die Kationen der Alkalisalze bewirkt wird und daß die flockende Wirkung mit steigendem Atomvolumen zunimmt. Lithiumion flockt demnach am schwächsten, Cäsiumion am stärksten aus.

Merkwürdigerweise zeigt kolloide Kieselsäure dem kolloiden Gold gegenüber eine sehr geringe Schutzwirkung[3]).

Das Hydrogel der Kieselsäure entsteht durch Elektrolytfällung, durch Eindampfen des Hydrosols sowie durch Versetzen des Hydrosols mit Natriumsilikat vgl. S. 431.

Beim Trocknen des wasserreichen Gels kann man zwar keine Stufen mit konstantem Dampfdruck zeigen, wohl aber verschiedene Stadien der Entwässerung unterscheiden.

Über die Gelstruktur der Kieselsäure finden sich in den grundlegenden Arbeiten von van Bemmelen[4]) wertvolle Angaben. Es wird dort u. a. gezeigt, daß die Entwässerung und die Wiederwässerung der Gele nur zum Teil umkehrbare Vorgänge sind. Ferner

[1]) L. c.
[2]) Gazzeta chim. Ital. 33, 272 (1903).
[3]) J. M. van Bemmelen, Z. f. anorg. Chem. 59, 225 (1908).
[4]) Z. f. anorg. Chem. 18, 98 (1898).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

durchläuft das Kieselsäuregel verschiedene Dampfdruckkurven bei der Entwässerung. Die Struktur der Gele wird offenbar durch verschiedene Faktoren beeinflußt, z. B. Herstellungsart und Alter der Gele, ferner die Entwässerungsgeschwindigkeit und die Entwässerungstemperatur.

J. M. van Bemmelen[1]) unterscheidet 4 Arten der Bindung des Wassers im Hydrogel der Kieselsäure:

a) in größeren Höhlen des Gewebes eingeschlossenes,
b) in kapillaren Höhlen eingesogenes,
c) micellar gebundenes,
d) chemisch gebundenes.

In dem Maße, wie dem Gel Wasser entzogen wird, ändert sich seine Konsistenz.

120 Mol. H_2O (97%) bei leisestem Druck fließt Wasser ab,
40—30 „ „ (86%) läßt es sich schon schneiden,
12 „ „ (78%) ist es schon zerreibbar,
6 „ „ (60%) ist es augenscheinlich schon trocken;

wird das Gel noch weiter eingetrocknet, so nimmt das Volumen bis zu einem charakteristischen Punkte ab, den van Bemmelen[1]) als Umschlagspunkt bezeichnet hat. Von hier ab bleibt das Volumen konstant. Die weitere Entwässerung führt zu einer auffallenden Änderung im optischen Verhalten des Gels: das vorher klare Gel trübt sich, wird kreideweiß (Umschlag van Bemmelens); schließlich klärt es sich wieder, wenn der Wassergehalt unter etwa ein Mol. gesunken ist.

Das beträchtliche Adsorptionsvermögen gegenüber Anionen kann am einfachsten mit Farbstoffen gezeigt werden. Saure Farbstoffe werden nur schwach und reversibel, basische Farbstoffe dagegen sehr stark adsorbiert.

In dem Grade, wie die Entwässerung fortschreitet, nimmt die Löslichkeit der Kieselsäure sowohl in Säuren wie auch in Alkalien ab.

1. Die lufttrockene Kieselsäure mit ca. 16·65%[2]) Wasser ist in Säuren merklich und durch ¼—½stündige Digestion mit 1%iger Sodalösung im Wasserbade vollständig löslich.

2. Die bei 100° getrocknete Säure mit ca. 13·60% Wasser ist in Säuren fast unlöslich, leicht löslich dagegen in 1%iger Natriumkarbonatlösung durch ¼stündige Digestion im Wasserbade, noch leichter durch Kochen.

3. Die bei 200° getrocknete Säure mit ca. 5·66% Wasser und die bei 300° getrocknete Säure mit 3·40% Wasser

[1]) Z. anorg. Chem. **18**, 98 (1898).

[2]) Der Wassergehalt schwankt mit der Dauer des Trocknens und mit dem Barometerstand. Vgl. van Bemmelen, Zeitschrift f. anorg. Ch. **13**, 233.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

lösen sich, wenn auch langsamer als die vorigen, vollständig durch Digestion mit 1%iger Sodalösung im Wasserbade.

4. Das bei schwacher Rotglut erhaltene Anhydrid (SiO_2) löst sich bei ½stündiger Digestion mit 1- oder 5%iger Sodalösung bei Wasserbadtemperatur nicht mehr vollständig, wohl aber nach zweistündigem Kochen.

5. Das heftig geglühte Anhydrid ist in 5%iger, kochender Sodalösung nur nach langem, wiederholtem Kochen löslich, dagegen leicht löslich in starker Natron- oder Kalilauge bei Siedehitze.

6. Das in der Natur vorkommende Anhydrid (Quarz) ist als Pulver, wie man es durch Verreiben im Achatmörser erhält, in 5%iger Sodalösung so gut wie unlöslich und in Kalilauge außerordentlich schwer löslich. Bei sehr feiner Verteilung, wie man sie durch Schlämmen erhält, ist das Anhydrid auch in 5%iger Sodalösung vollkommen löslich[1]).

Aus obigem ergibt sich, daß die Löslichkeit des Kieselsäureanhydrids in Alkalikarbonaten von der Feinheit des Materials abhängt.

Von wässeriger Flußsäure werden die Kieselsäuren[2]), ebenso das Anhydrid, gelöst unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure:

$$SiO_2 + 6\,HF \rightarrow 2\,H_2O + H_2SiF_6$$

Beim Verdampfen dieser Lösung entweichen Fluorwasserstoff und Fluorsilicium unter Hinterlassung von geringen Mengen Kieselsäure, weil das Fluorsilicium durch vorhandenes Wasser hydrolytisch gespalten wird (siehe Seite 428). Will man daher die Kieselsäure durch Flußsäure völlig verflüchtigen, so muß die hydrolytische Wirkung des Wassersaufgehoben werden, was man leicht erreicht durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure.

Um also die Kieselsäure vollständig mittels Flußsäure zu verflüchtigen, versetzt man sie zunächst mit ein wenig Wasser und höchstens ½ *ccm* konzentrierter Schwefelsäure, fügt dann Flußsäure hinzu, verdampft im Wasserbade, bis die Masse nicht mehr nach Flußsäure riecht, und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen im schräg liegenden Tiegel über freier Flamme. Bei Gegenwart von viel Kieselsäure ist diese Operation zwei- eventuell dreimal zu wiederholen.

---

[1]) G. Lunge und C. Millberg, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1897, S. 398.
[2]) Vgl. S. 419.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Salze der Kieselsäure, die Silikate, sind außerordentlich zahlreich und meist sehr beständig. Viele sind so beständig, daß sie sogar von konzentrierten Säuren nicht angegriffen werden; andere werden durch Säuren leicht zersetzt.

In Wasser sind nur die Alkalisilikate löslich.

Gemäß der verschiedenen Löslichkeit der Silikate unterscheiden wir:

A. Wasserlösliche Silikate.

B. Wasserunlösliche Silikate, die wir wiederum einteilen in:

α) durch Säuren zersetzbare und

β) durch Säuren nicht zersetzbare Silikate.

A. Wasserlösliche Silikate.

Die Alkalisilikate erhält man durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid oder irgendeines Silikats mit Alkalihydroxyden oder Alkalikarbonaten:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$$

Natriumsilikat wurde von G. Fritsche[1]) und später von K. A. Vesterberg[2]) als rhombisch kristallisierendes Enneahydrat erhalten: $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Die Kristalle verwittern leicht an der freien Luft. Die Entwässerungskurve des Enneahydrates zeigt einen Haltepunkt, der auf die Existenz des Trihydrates $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$ schließen läßt. Von E. Jordis wurde ferner das Hexahydrat ($Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$) beschrieben.

Das Natriumorthosilikat ist nur aus dem Schmelzfluß erhältlich. Selbst in stark alkalischer Lösung würde dasselbe hydrolytisch zu Hydroxyd und Natriummetasilikat (SiO_3'') abgebaut.

Auch das Disilikat ($Na_2Si_2O_5$) ist aus wässeriger Lösung nicht erhalten worden. Ebenso lassen sich keine Kaliumsalze dieser Säuren zur Kristallisation bringen.

Das Lithiummetasilikat (Li_2SiO_3) ist im Gegensatz zum Natriummetasilikat nach Wallace[3]) nicht hygroskopisch.

Aus dem Schmelzfluß erhaltenes Lithiumorthosilikat (Li_4SiO_4) wurde von P. Niggli[4]) beschrieben.

---

[1]) Pogg. Ann. **34**, 135.

[2]) Z. anorg. Chem. **88**, 341 (1914).

[3]) Z. anorg. Chem. **56**, 276 u. **58**, 98 (1908).

[4]) Z. anorg. Chem. **84**, 260 (1914).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

1. Säuren. Die Alkalisilikate reagieren in wässeriger Lösung stark alkalisch, da sie weitgehend hydrolytisch dissoziiert sind:

$$a)\ SiO_3'' + H_2O \rightleftharpoons HSiO_3' + OH' \quad (pH\ ca.\ 12)$$
$$b)\ HSiO_3' + H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + OH' \quad (pH\ ca.\ 9)$$

Die Kieselsäure stellt also eine sehr schwache zweiwertige Säure dar.

Die Dissoziationskonstanten der Metakieselsäure wurden von Harman[1]) und von Britton[2]) bestimmt. Die von den Autoren angegebenen Werte stimmen mit den im hiesigen Laboratorium von W. Wieland gefundenen gut überein:

$$K_1 = 4 \cdot 2 \cdot 10^{-10} \quad K_2 = 10^{-12}$$

Die Zersetzung einer Alkalisilikatlösung mit einer Säure erfolgt dementsprechend deutlich in zwei Stufen:

$$a)\ SiO_3'' + H^{\cdot} \rightarrow HSiO_3'$$
$$b)\ HSiO_3' + H^{\cdot} \rightarrow H_2SiO_3$$

Die Kieselsäure liegt hier zum Teil als Hydrosol, zum Teil als molekulargelöste Kieselsäure vor. War die Natriumsilikatlösung nicht mehr wie 1%ig und die Salzsäure nicht zu konzentriert (2n), so erhält man, wie Mylius und Groschuff[3]) zeigten, molekular gelöste Kieselsäure.

Will man daher die Kieselsäure aus einer Wasserglaslösung quantitativ abscheiden, so muß das Hydrat durch Erhitzen auf 100° C in das wasserärmere Hydrat (siehe Seite 433) verwandelt werden. Zu diesem Zwecke säuert man die Wasserglaslösung mit Salzsäure (Salpetersäure oder Schwefelsäure) an und verdampft im Wasserbade zur völligen Trockene (die Masse darf nicht mehr nach Säure riechen). Den trockenen Rückstand behandelt man mit Wasser, dem man etwas Säure zusetzt, filtriert und erhält ein fast kieselsäurefreies Filtrat.

2. Ammonsalze. Versetzt man eine Wasserglaslösung mit Chlorammonium oder einem anderen Ammonsalz, so wird die Kieselsäure größtenteils als Hydrat abgeschieden; die Abscheidung ist nicht ganz quantitativ, immerhin vollständiger, als die durch verdünnte Säuren in der Kälte.

$$SiO_3'' + 2\ NH_4^{\cdot\cdot} \rightarrow H_2SiO_3 + 2\ NH_3$$

Die Fällung ist am vollständigsten, wenn man sich möglichst dem isoelektrischen Punkt des Kieselsäurehydrats nähert.

---

[1]) Journ. physik. chem. **31**, 616.
[2]) Journ. chem. soc. **36**, 425 (1927).
[3]) Ber. **39**, 116 (1906).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Mit Ammonkarbonat wird die Lösung leicht etwas zu alkalisch, so daß dann die Fällung nicht ganz vollständig wird.

Beim Nachweis von Fluor in Silikaten ist man gezwungen, die Kieselsäure in alkalischer Lösung zu entfernen. (Siehe Fluor.)

3. Zinkoxydammoniak[1]). Noch vollständiger als durch Ammonkarbonat wird die Kieselsäure aus Wasserglaslösungen von Zinkoxydammoniak abgeschieden, unter Bildung des schwerlöslichen Zinkmetasilikates:

$$SiO_3'' + [Zn(NH_3)_6](OH)_2 \rightarrow 6\ NH_3 + ZnSiO_3 + 2\ OH'$$

Die Abscheidung der Kieselsäure aus einer Wasserglaslösung mittels Ammonkarbonat wollen wir an einem häufig vorkommenden Fall erläutern: Viele Gesteine, besonders die Zirkonsyenite Norwegens und Grönlands, viele Granite und Trachite enthalten kleine Mengen Sodalith, ein chlorhaltiges Silikat aus der Leucitgruppe, von der Zusammensetzung:

$$NaCl \cdot 3\ NaAlSiO_4$$

Will man in einem solchen Gestein das Chlor nachweisen, so verfährt man wie folgt: Das feingepulverte Silikat wird mit der sechsfachen Menge Soda im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt und filtriert. Das Filtrat enthält Natriumsilikat und alles Chlor als Chlornatrium. Man versetzt die mit Salpetersäure fast neutralisierte Lösung mit Ammonkarbonat, erwärmt gelinde, läßt 12 Stunden stehen und filtriert dann das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat ab. Um nun den Rest der Kieselsäure zu entfernen, versetzt man die Lösung mit etwas Zinkoxydammoniak, kocht, bis die Lösung nicht mehr nach Ammoniak riecht, filtriert den aus Zinksilikat und Zinkoxyd bestehenden Niederschlag ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat auf Chlor.

Auch durch Quecksilberoxyd (HgO), in Ammonchloridlösung suspendiert, fällt Kieselsäure aus alkalischer Lösung. Vgl. F. Seemann[2]).

4. Cadmiumhydroxyd. Nach Versuchen von L. Gisiger im hiesigen Laboratorium fällt Cadmiumhydroxyd aus Wasserglaslösungen die Kieselsäure neben Fluor quantitativ. Man verfährt dabei wie folgt: Das frisch mit Ammoniak gefällte Cadmiumhydroxyd wird mit Wasser gut ausgewaschen und dann aufgeschlämmt, zur deutlich phenolphtaleinroten Silikatfluoridlösung im Überschuß zugegeben und

[1]) Das Zinkoxydammoniak bereitet man durch Lösen von reinem Zink in Salpetersäure, Versetzen der Lösung mit reinem Kaliumhydroxyd bis zur neutralen Reaktion und Lösen des filtrierten und gewaschenen Niederschlages (Zinkhydroxyd) in Ammoniak.

[2]) Z. anal. Ch. 44, 343 (1905).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

zum Sieden erhitzt. Nach einigem Stehen wird kalt filtriert. Das Filtrat enthält alles Fluor und ist frei von Kieselsäure.

5. Ammonmolybdat. Frisch bereitete Ammonmolybdatlösung wird mit einer Wasserglaslösung versetzt und schwach angesäuert. Unter deutlicher Gelbfärbung bildet sich eine Heteropolysäure: $SiO_2 \cdot 12\,MoO_3 \cdot xH_2O$, die mit Alkalistannitlösung zu klarem Molybdänblau reduziert werden kann.

Zur Ausführung der Probe versetzt man die verdünnte Alkalisilikatlösung mit einem deutlichen Überschuß (ca. 10 *ccm*) einer 10%igen Ammonmolybdatlösung und säuert dann unter tropfenweiser Zugabe der Säure (mit HCl, H_2SO_4 oder $CH_3 \cdot COOH$) ganz schwach an. Zu diesem Gemisch fügt man sodann eine frischbereitete, alkalische Stannitlösung, hergestellt aus wenig Stannochlorid, das man in einem Überschuß von 2n Lauge tropfen läßt. Von dieser Stannitlösung fügt man nun einige Tropfen zu der Lösung der Heteropolysäure. Es entsteht sofort tiefdunkel gefärbtes, klares Molybdänblau, das sich in ca. 1 Minute zu maximaler Intensität entwickelt. Mißfarbig gewordene Proben sind zu verwerfen. Sie bilden sich leicht, wenn das Stannit größere Mengen von Stannat enthält. Arsensäure und Phosphorsäure stören die Reaktion, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind. Nach F. Oberholzer und J. Schormüller[1]) kann diese Reaktion zur kolorimetrischen Bestimmung der Kieselsäure verwendet werden. — Im hiesigen Institut wurden diese Aufgaben nachgeprüft und bestätigt.

B. Wasserunlösliche Silikate.

α) Durch Säuren zersetzbare Silikate.

Eine ganze Menge der in der Natur vorkommenden Silikate wird durch Eindampfen mit Salzsäure zersetzt und die Kieselsäure daraus, bald als Gallerte, bald als pulverige Masse abgeschieden. Hieher gehören in erster Linie alle Zeolithe und eine Reihe von künstlichen Silikaten, wie Portland-, Roman- und Schlackenzemente etc.

Um aus diesen Silikaten die Kieselsäure abzuscheiden, versetzt man das feingepulverte Material mit verdünnter Salzsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockene, befeuchtet die Masse mit konzentrierter Salzsäure, läßt 10—15 Minuten stehen[2]), fügt heißes Wasser hinzu, kocht und filtriert. Auf dem Filter hat man die Kieselsäure, im Filtrate die Metalle als Chloride.

Man unterlasse nie, die so abgeschiedene Kieselsäure auf Reinheit zu prüfen. Zu diesem Ende bringt man den gut gewaschenen

[1]) Z. anorg. Ch. 178, 381 (1929).

[2]) Das Befeuchten mit konzentrierter Salzsäure bezweckt die Überführung von durch Hydrolyse entstandenen Oxyden oder Oxychloriden (Eisen, Aluminium, Magnesium usw.) in lösliche Chloride.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Niederschlag samt Filter in einen reinen Platintiegel, stellt diesen schräg auf ein Dreieck und verascht sorgfältig. Den erhaltenen Glührückstand versetzt man mit ca. 2 *ccm* Wasser, 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und ca. 3—5 *ccm* reiner Flußsäure, verdampft so weit als möglich im Wasserbade und verjagt den Überschuß an Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen über freier Flamme. War die Kieselsäure rein, so bleibt nach dem Verjagen der Schwefelsäure nichts übrig. Meistens bleibt aber ein sehr kleiner Rückstand von Aluminium- oder Eisenoxyd, den man vernachlässigen kann. Sollte der Rückstand beträchtlich sein, so versäume man nicht, ihn auf Titansäure und Bariumsulfat zu prüfen.

β) Durch Säuren unzersetzbare Silikate.

Hieher gehören die meisten Silikate (Feldspate, Glimmer, künstlichen Gläser, Porzellan usw.).

Um aus diesen Körpern die Kieselsäure abzuscheiden, müssen sie aufgeschlossen werden, was in verschiedener Weise geschehen kann:

1. durch Schmelzen mit Alkalikarbonat,
2. durch Schmelzen mit Bleioxyd oder Bortrioxyd,
3. durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure,
4. durch Glühen mit Ammonchlorid und Calciumkarbonat.

1. Das Aufschließen mit Alkalikarbonat.

Die komplexen, polymeren Kieselsäuren der Silikate werden durch Alkalikarbonate depolymerisiert.

Diese Art der Aufschließung wird angewendet, wenn es sich um den Nachweis der Kieselsäure und der Basen mit Ausnahme der Alkalien handelt.

Man mischt die feingepulverte Substanz mit der 4—6fachen Menge kalzinierten Natriumkarbonats oder einem Gemisch von gleichen Teilen Natrium- und Kaliumkarbonat (letztere Mischung schmilzt leichter als Soda allein) im Platintiegel, rührt mit einem Glasstab um und erhitzt sehr sorgfältig über freier Flamme, indem man die Temperatur nur allmählich steigert, damit ein Spritzen durch zu rasche Kohlendioxydentwicklung vermieden wird. Sobald die Kohlendioxydentwicklung aufhört und die Masse ruhig schmilzt, erhitzt man noch ca. $^1/_4$ Stunde vor dem Gebläse oder über einem Teclubrenner und kühlt dann den noch glühenden Tiegel rasch durch Eintauchen in kaltes destilliertes Wasser ab, wobei sich der Schmelzkuchen meistens leicht von der Tiegelwandung loslöst und ohne weiteres herausgenommen werden kann; er wird, wie sub α, S. 438, angegeben, weiter behandelt.

Durch das Schmelzen mit Soda hat man die Kieselsäure des

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

unlöslichen Silikats (z. B. des Anorthits) in durch Säuren leicht zersetzbares Alkalisilikat verwandelt:

$$CaAl_2Si_2O_8 + 3\,Na_2CO_3 \rightarrow$$
$$2\,Na_2SiO_3 + CaCO_3 + 2\,AlO(ONa) + 2\,CO_2$$

Durch Eindampfen mit Salzsäure erhält man:

$$\begin{bmatrix} 2\,Na_2SiO_3 \\ CaCO_3 \\ 2\,AlO(ONa) \end{bmatrix} + 14\,HCl \rightarrow 6\,NaCl + CaCl_2 + 2\,AlCl_3 + 2\,SiO_2 + CO_2 + 7\,H_2O$$

Dabei wird das Aluminiumchlorid (Ferrichlorid usw.) durch Hydrolyse zum Teil in wasserunlösliches Oxyd beziehungsweise basisches Salz verwandelt. Daher muß man, um die Kieselsäure von den Salzen trennen zu können, zunächst die unlöslich gewordenen Oxyde in Chloride zurückverwandeln. Dies geschieht durch Befeuchten der trockenen Eindampfmasse mit konzentrierter Salzsäure. Nachdem diese 10—15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur eingewirkt hat, setzt man heißes Wasser hinzu und filtriert die Kieselsäure durch ein aschenfreies Filter.

Zur Identifizierung der Kieselsäure äschert man den gut gewaschenen Niederschlag samt Filter in einem gewogenen Platintiegel ein und wägt. Dann verflüchtigt man nach Seite 438 die Kieselsäure durch Abdampfen mit Flußsäure und wägt einen etwa bleibenden Rückstand. Eine Differenz in der Wägung vor und nach der Behandlung mit Flußsäure zeigt nicht nur die Anwesenheit, sondern zugleich die Menge der Kieselsäure an. Diese Methode ist freilich eine quantitative; sie ist aber namentlich zu empfehlen, wenn es sich um den Nachweis von sehr kleinen Mengen Kieselsäure handelt.

Um auf qualitativem Wege die Kieselsäure nachzuweisen, führt man die Tetrafluoridprobe nach Daniel[1]) aus.

Der gut gewaschene Niederschlag wird wie oben im Platintiegel verbrannt, in einer Reibschale mit der dreifachen Menge Kaliumnatriumkarbonat innig gemischt und hierauf im Platintiegel geschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze unter gelindem Erwärmen mit wenig Wasser aufgeweicht, zur vollständigen Zersetzung des gebildeten Silikats sowie des überschüssigen Karbonats mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das Gemisch auf der Asbestplatte fast vollständig abgeraucht, so daß die Kieselsäure dick gallertartig zurückbleibt. Nach dem Erkalten fügt man, dem Volum nach, die dreifache Menge Flußspat (bezogen auf den ursprünglichen Niederschlag) und ein wenig Magnesit sowie so viel konzentrierte Schwefelsäure, daß ein dünner Brei entsteht, hinzu, mischt mit Hilfe eines

[1]) Zeitschr. anorgan. Ch. 38, 299 (1904).

Platindrahtes, bringt an die Innenseite des Deckels, der zum Teil mit Asphaltlack bestrichen ist, einen Tropfen Wasser, erwärmt gelinde und lüftet von Zeit zu Zeit den Deckel, um zu konstatieren, ob eine Trübung des Wassers stattgefunden hat. Häufig kommt es vor, daß die Trübung wieder verschwindet, wenn die Flußsäure in großem Überschuß vorhanden ist, und deshalb das häufige Beobachten des Wassertropfens, um eine etwa entstehende Trübung nicht zu verpassen.

Die Tetrafluoridprobe auf Kieselsäure ist recht empfindlich, wenn man die Reaktion in sehr kleinem Platintiegel ausführt. Ist man nicht im Besitze eines solchen (Inhalt 0·5—1 *ccm*), so verfährt man, wenn es sich um sehr kleine Mengen Kieselsäure handelt (0·01 *g* und weniger), besser, wie oben angegeben, quantitativ.

2. Das Aufschließen mit Bleioxyd und Bortrioxyd

findet in der qualitativen Analyse nur eine beschränkte Anwendung, so daß wir die Beschreibung hier unterlassen können. Wir besprechen diese Methode der Aufschließung in der quantitativen Analyse.

3. Das Aufschließen mit Flußsäure

wendet man hauptsächlich dann an, wenn das Silikat auf Alkalien, Titansäure, Barium untersucht werden soll und verfährt dabei wie folgt: Man versetzt das feingepulverte Silikat in einer Platinschale mit ca. 2 *ccm* reiner Schwefelsäure (1 vol. konzentrierte Schwefelsäure + 2 vol. Wasser) und ca. 5 *ccm* frisch destillierter Flußsäure, und verdampft im Wasserbade, indem man die Masse von Zeit zu Zeit mit einem dicken Platindraht umrührt, bis der Geruch von Flußsäure nicht mehr wahrgenommen werden kann. Hierauf fügt man noch 5 *ccm* Flußsäure hinzu und verdampft wieder; schließlich erhitzt man die Schale sorgfältig über freier Flamme unter gut ziehender Kapelle, bis der größte Teil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt ist[1]). Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser, wobei meistens, nach einiger Digestion im Wasserbade, alles in Lösung geht. Ein eventuell bleibender Rückstand ist auf Bariumsulfat und Titansäure zu prüfen. Die Lösung dient zur Prüfung auf Alkalien, kann aber auch zur Prüfung auf die übrigen Metalle verwendet werden.

4. Aufschluß mit Ammonchlorid und Calciumkarbonat[2]).

Beim Erhitzen eines feinst gepulverten Silikats mit einem Überschuß von einem Teil Ammonchlorid und acht Teilen Calcium-

[1]) Hiebei darf die Masse ja nicht glühen, weil sonst ein Teil der entstandenen Sulfate leicht in Oxyde übergeführt würde, die in Wasser unlöslich sind.

[2]) Nach Lawrence Smith. Vgl. Bd. II.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

karbonat auf Rotglut findet eine Depolymerisation und Zersetzung statt, ohne daß die Masse zum Schmelzen kommt:

$$2\,KAlSi_3O_8 + 6\,CaCO_3 + 2\,NH_4Cl \rightarrow$$
$$6\,CaSiO_3 + Al_2O_3 + 2\,KCl + 2\,NH_3 + H_2O + 6\,CO_2$$

Beim Ausziehen der Masse mit Wasser gehen die Alkalien als Chloride in Lösung.

Durch Eindampfen mit Salzsäure erhält man die Kieselsäure als Gallerte, während die Metalle als Chloride in Lösung gehen.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Erhitzt man etwas Kieselsäure oder Silikat in Form von grobem Pulver in der Phosphorsalzperle, so lösen sich die Metalloxyde auf, während die Kieselsäure meist als weiße, gallertartige Masse (Kieselskelett) in der Perle suspendiert bleibt. Man darf sich indessen nie auf diese Reaktion allein verlassen, weil sich viele Silikate namentlich der Zeolitgruppe in der Perle klar auflösen, ohne ein Skelett zu bilden.

Silicium Si. At.-Gew. = 28·06.

Ordnungszahl 14; Dichten graphitart. Form 2·34, amorphe Form 2·35; Atomvolumen 12·0; Schmelzpunkt 1414°; Siedepunkt 1200—1300° in Argon; Wertigkeit 4.

Das Silicium kann in zwei Modifikationen erhalten werden, einer amorphen und einer kristallinischen. Das amorphe Silicium stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, das, an der Luft erhitzt, oxydiert werden kann; das kristallinische Silicium aber bleibt beim Glühen an reiner Luft oder auch in Sauerstoff unverändert; beim Glühen in kohlendioxydhaltiger Luft wird es unter Abscheidung von Kohlenstoff zu Siliciumdioxyd oxydiert:

$$CO_2 + Si \rightarrow SiO_2 + C$$

Das kristallisierte Silicium wird von keiner Säure, auch nicht von Flußsäure angegriffen, löst sich aber leicht beim Kochen mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge unter Entwicklung von Wasserstoff:

$$Si + 2\,OH' + H_2O \rightarrow SiO_3'' + 2\,H_2$$

Das Silicium verbindet sich mit vielen Metallen unter Bildung von Siliciden.

Die Silicide der leichteren Metalle, des Magnesiums, Calciums usw. werden durch verdünnte Salzsäure unter Bildung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff zersetzt:

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$SiMg_2 + 4\,HCl \rightarrow 2\,MgCl_2 + SiH_4$$ [1])

Um in solchen Verbindungen das Silicium nachzuweisen, oxydiert man sie mit Salpetersäure, wobei das Silicium meistens zu Kieselsäure oxydiert wird.

Handelt es sich um den Nachweis des Siliciums in Eisensorten (Stahl, Roheisen usw.), so wendet man eine größere Menge des Materials an, weil die Menge des vorhandenen Eisensilicids in diesen Legierungen oft sehr gering ist. Man wägt auf einer gewöhnlichen Handwage 5—10 *g* des Materials ab, am besten in Form von Drehspänen, und behandelt diese in einem geräumigen Becherglase mit 60 *ccm* Salpetersäure von der Dichte 1·2. Es tritt sofort eine heftige Reaktion ein unter Entwicklung von braunen, salpetrigen Dämpfen. Sobald die Reaktion nachläßt, erhitzt man so lange zum Sieden, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, spült die Masse in eine Porzellanschale von 200 *ccm* Inhalt, verdampft im Wasserbade so weit als möglich und dann über freier Flamme unter beständigem Umrühren mit einem abgerundeten Glasstab bis zur völligen Trockene. Hierauf glüht man, bis die Nitrate völlig in Oxyde verwandelt sind, was daran erkannt wird, daß keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten behandelt man die Oxyde mit ca. 50 *ccm* rauchender Salzsäure, erhitzt unter beständigem Umrühren bis fast zum Sieden, verdampft zur Trockene, befeuchtet mit konzentrierter Salzsäure, nimmt mit Wasser auf, filtriert und prüft den Rückstand (im Platin- oder Bleitiegelchen) auf Kieselsäure durch Versetzen mit einigen Tropfen reiner Flußsäure und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, Verdampfen und Glühen, wobei die Kieselsäure völlig verflüchtigt wird.

Bei Roheisen erhält man die Kieselsäure meistens stark mit Graphit verunreinigt, den man durch längeres Glühen im Platintiegel verbrennt und dann erst die Prüfung auf Kieselsäure vornimmt.

Andere Silicide, wie das Carborundum (SiC), lassen sich nicht durch Salpetersäure zersetzen; durch Schmelzen mit Ätzalkalien im Silbertiegel gelingt der Aufschluß leicht:

$$SiC + 4\,KOH + 2\,H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + K_2CO_3 + 4\,H_2$$

und beim Ansäuern der Schmelze scheidet sich gallertige Kieselsäure aus.

Auch durch Schmelzen des durch Schlämmen erhaltenen feinsten Pulvers und einer Mischung von Natrium-Kaliumkarbonat läßt sich das Siliciumkarbid aufschließen:

---

[1]) Der Siliciumwasserstoff ist in reinem Zustand nicht selbst entzündlich, nur wenn er mit Wasserstoff verunreinigt ist, was fast immer der Fall ist.

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

$$Na_2CO_3 + SiC \rightarrow Na_2SiO_3 + 2\,C^1)$$

Den Aufschluß von Siliciden mittels Alkalihydroxyden wendet man an, um Metallsilicide in Lösung zu bringen, die wie z. B. Siliciumkupferlegierungen kaum von Königswasser angegriffen werden. Schmilzt man sie aber mit Ätzkali im Silbertiegel, so bildet sich leicht Kaliumsilikat, metallisches Kupfer und Wasserstoff:

$$SiCu_2 + 2\,KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 2\,Cu + 2\,H_2$$

Durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser trennt man das Kaliumsilikat vom Kupfer.

Noch besser lassen sich Carborundum und andere Silicide wie Ferrosilicoaluminium usw. nach der folgenden Methode des Verfassers aufschließen, nach der es gelingt, das Silicium, den Kohlenstoff und die Metalle sowohl qualitativ wie quantitativ zu bestimmen.

Analyse von Siliciden.

Man beschickt ein Schiffchen von dünnem Nickelblech mit einer Mischung von 0·5 *g* des feingepulverten Silicids und 15 *g* Bleiglätte (PbO), schiebt das Schiffchen mit der Mischung in eine 20 *cm* lange Röhre von schwerschmelzbarem Glase und verdrängt die Luft durch Einleiten von Stickstoff, der zuerst eine Waschflasche mit Kalilauge passiert hat, bis vorgelegtes Barytwasser keine Trübung mehr gibt. Nun erhitzt man, ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen, das Schiffchen, bis der ganze Inhalt geschmolzen ist, wobei das Silicid vollständig aufgeschlossen wird:

$$SiC + 5\,PbO \rightarrow PbSiO_3 + 4\,Pb + CO_2$$

Eine Trübung des Barytwassers zeigt die Anwesenheit des Kohlenstoffes an. Nun wird das Schiffchen samt Inhalt mit Salpetersäure behandelt, wobei metallisches Blei und Nickel gelöst und das Bleisilikat unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt wird. Man verdampft im Wasserbade zur Trockene, befeuchtet den Eindampfrückstand mit konzentrierter Salpetersäure, fügt heißes Wasser hinzu und filtriert die Kieselsäure ab. Im Filtrat sucht man die Metalle, nach Ausfällung des Bleis mittels H_2S oder H_2SO_4, nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse. Handelt es sich nur um den Nachweis des Kohlenstoffes, so erhitzt man das Gemisch in einem Porzellanschiffchen im Sauerstoffstrome, wobei das entstandene Blei wieder in Bleioxyd verwandelt wird, so daß man nur 10 *g* PbO zu verwenden braucht. Nach dieser Methode hat R. Schwarz im hiesigen Laboratorium in kohlenstoffhaltigem Ferrosilicoaluminium, einer Verbindung, die weder durch Königswasser noch durch Erhitzen im Sauerstoffstrome verändert wird, den Kohlenstoff durch Auffangen und Wägen des gebildeten CO_2 quantitativ bestimmt.

[1]) Vgl. O. Mühlhäuser, Z. f. analyt. Ch. 32, 564 (1893).

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN