



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Reaktionen der Kationen.

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

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 gewinnen¹⁾ (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 Alkalionen 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 Alkalosalze 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 $Mg(H_2O)_6Cl_2 \cdot KCl$, 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 (Kaloglimmer) $2 SiO_2(AlO_2)_2 \frac{2}{3}K\frac{4}{3}H$, beide monoklin, die wichtigsten sind. In den Pflanzen als organische Salze, die beim Veraschen in Kaliumkarbonat (Pottasche) übergehen. Als wesent-

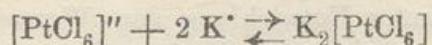
¹⁾ Chem. Centralbl. 1903, II, S. 269 und 1904, I, S. 553.

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.

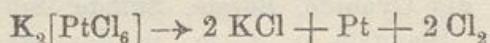
~~1~~ Platinchlorwasserstoffsäure ($H_2[PtCl_6]$)¹⁾ gibt in konzentrierten Lösungen eine gelbe kristallinische Fällung:



welche aus kleinen regulären Oktaedern besteht (mit der Lupe deutlich sichtbar). Ist die Kaliumlösung unter 0°n, 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:



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.

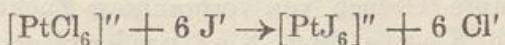
100 Teile Wasser lösen bei:

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-

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 $\text{K}_2[\text{PtJ}_6]$ ¹⁾ bildet:

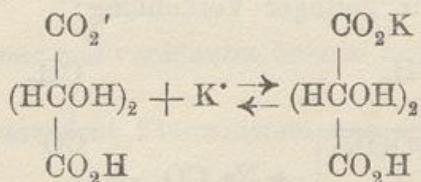


es entsteht aus mäßig konzentrierten Lösungen keine Fällung.

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

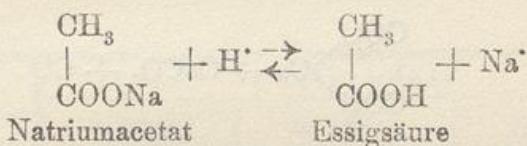
Falls Jodid oder Cyanid vorliegen, verwandelt man sie in Chlorid und prüft erst dann mit Platinchlorwasserstoffsäure auf Kalium.²⁾

2. Weinsäure ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) oder besser Hydrotartration erzeugt, in nicht zu verdünnten neutralen Lösungen, eine weiße kristallinische Fällung von Kaliumhydrotartrat (rhombisch, hemiedrisch).



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' stumpft man zweckmäßig durch Zusatz von Natriumacetat ab, wobei die wenig dissozierte Essigsäure gebildet wird:



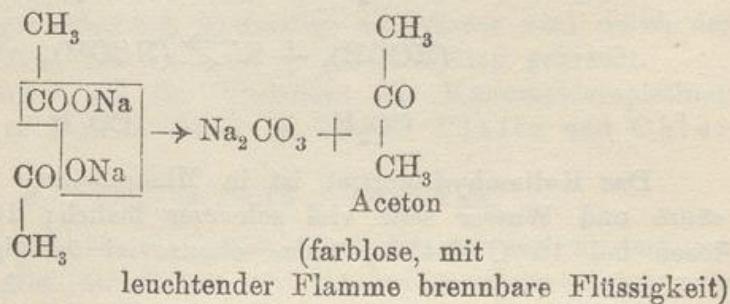
stoffsäure, ist eine zweibasische Säure, welche erhalten wird durch Lösen von Platin in Königswasser. Man bereitet die Lösung so, daß 10 g Platin auf 100 ccm Lösung kommen, also durch Lösen von 26.55 g $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ zu 100 ccm in Wasser.

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

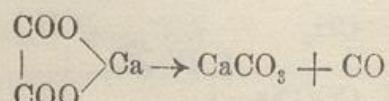
²⁾ Alkalijodide verwandelt man am besten in Chloride, indem man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung so lange tropfenweise mit Chlorwasser versetzt, bis die durch längeres Kochen farblos gewordene Lösung auf erneuten Chlorzusatz sich nicht mehr gelb färbt. Alkalicyanide verwandelt man in Chloride durch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

Die optimale Azidität der Lösung beträgt $p_H = 3.4 - 3.6$ (Umschlagspunkt von Methylorange). Reiben der Gefäßwände beschleunigt die Bildung des Niederschlages. In neutraler Lösung bildet sich das leichtlösliche neutrale Tartrat mit dem Ion $(\text{CHOH})_2(\text{CO}_2)''$.

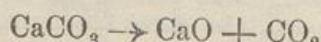
Beim Glühen des Kaliumhydrotartrats entwickeln sich emporeumatische Dämpfe (Geruch von verbranntem Zucker) und es hinterbleibt schließlich Kohle und Kaliumkarbonat. Die Masse, mit Salzsäure übergossen, braust stark auf. Dies ist nicht bloß die Eigenschaft des Kaliumtartrats, sondern aller Salze der organischen 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:



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



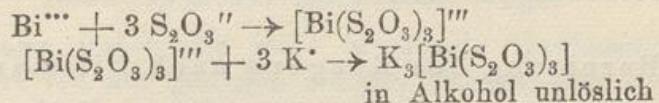
Bei starkem Glühen zerfällt das Calciumkarbonat in Kohlendioxyd und Calciumoxyd (Kalk):



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

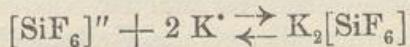
3. Wismutnatriumthiosulfat (Carnots Reaktion). Versetzt man einen Tropfen einer frisch bereiteten 0.5-n Wismutnitratlösung mit 2—3 Tropfen einer halbnormalen Natriumthiosulfatlösung, hierauf

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:



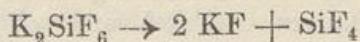
Das entsprechende Natriumsalz ist in Alkohol löslich. Bei Gegenwart von Ammonsalzen bleibt die Reaktion infolge der vermehrten Hydrolyse aus.

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

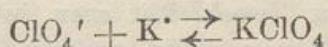


schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren, unlöslich in 50%igem Alkohol.

Beim Glühen entweicht Fluorsilicium und es hinterbleibt Fluorkalium.



5. Perchlorsäure (HClO_4) fällt weißes kristallinisches Kaliumperchlorat:

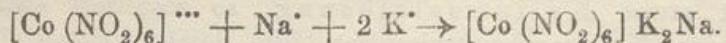


Über die Löslichkeit des Niederschlages orientiert folgende Tabelle:¹⁾

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).

6. ~~Natriumkobaltinitrit~~ ($[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$) fällt aus neutraler oder schwach saurer Lösung gelbes kristallinisches Kaliumnatriumkobaltinitrit:



Diese Reaktion, welche zuerst von de Koninck¹⁾ empfohlen und später von E. Biilmann²⁾ 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 ab³⁾ 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 $\frac{1}{10}$ normaler KCl-Lösung + 10 ccm $\frac{2}{1}$ normaler NaCl-Lösung und 4 ccm des rohen Reagens sofort die gelbe Kaliumfällung, während 0.05 ccm $\frac{1}{10}$ normaler KCl-Lösung bei Gegenwart derselben Menge Chlornatrium nach $\frac{1}{2}$ Stunde und 0.025 ccm $\frac{1}{10}$ 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.

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 Methylviolett¹⁾, 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 $\mu\mu$ und 766·5 $\mu\mu$; im äußeren Violett die schwachen Linien 404·7 und 404·4 und im Ultraviolet 344·7 und 344·6. Bei schwacher Dispersion wird schon die erste der Doppellinien nicht mehr aufgelöst und erscheint dann wie die übrigen Doublets als einzelne Linie. Bei höherer Temperatur (Flamme eines guten Teclubrenners, Sauerstoffgebläse oder Lichtbogen) erscheinen auch schwach die folgenden Linien aus der zweiten Nebenserien, 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 Hart²⁾ 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-

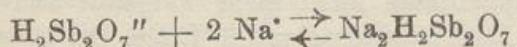
¹⁾ J. Meyer, Helv. Ch. A. VIII, 146 (1925).

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 36 (1897), S. 390.

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, Jaxfeld etc., im Meerwasser und in vielen Salzseen. Außerdem kommt das Natrium vor als Karbonat, als Thermonatriit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, rhombisch; Natrit (Soda) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$, monoklin; Trona $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3) + 2 \text{H}_2\text{O}$, monoklin; als Natron- oder Chilisalpeter NaNO_3 , hexagonal, rhomboedrisch; Kryolith $[\text{AlF}_6]\text{Na}_3$, monoklin, und in vielen Silikaten, so im Natronfeldspat (Albit) $6 \text{SiO}_2(\text{AlO}_2)_3\text{Na}_2$, triklin etc.; Tinkal $(\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O})$ (Borax), monoklin.

Reaktionen auf nassen Wege.

1. *Kaliumpyrostibiat*¹⁾ ($\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) erzeugt in neutraler oder schwach alkalischer Lösung allmählich eine schwere, weiße, kristallinische Fällung, die rascher eintritt beim Kratzen der Gefäßwände mit einem Glasstab:



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



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

2. *Uranylacetat*²⁾ $\text{UO}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$. Versetzt man eine nahezu gesättigte Lösung von Uranylacetat in verdünnter Essigsäure mit einem Tropfen einer nicht zu verdünnten Natriumlösung, so fällt Uranyl-Natriumacetat 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 $\text{NaMg}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9]$, 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).

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 wässrigen 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 Holzspänen entzündet sich).¹⁾ Wasser zersetzt das Natriumperoxyd nach der Gleichung:



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 ($\text{Na}_2\text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$)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

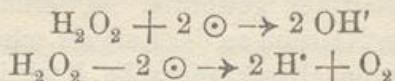
¹⁾ Hierbei können Explosionen auftreten, weil das Handelsprodukt manchmal metallisches Natrium enthält, welches mit dem Wasser Wasserstoff entwickelt. (Privatmitteilung von E. Constam.)

²⁾ Das Oktohydrat geht beim Stehen über Schwefelsäure in $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ über.

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:

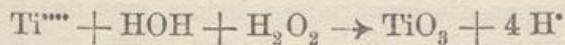


Von manchen Körpern wird es auch unverändert, als Kristallwasserstoffsuperoxyd oder unter Bildung von Peroxyden addiert.

a) Verhalten in saurer Lösung.

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

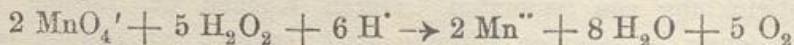
1. **Titansulfat** gibt eine deutliche Gelbfärbung, herrührend von der Bildung eines Titanperoxyds von saurem Charakter.



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. $\frac{1}{10}$ mg Wasserstoffperoxyd lässt sich mit dieser Reaktion nach Al. Lehner eben noch nachweisen.²⁾

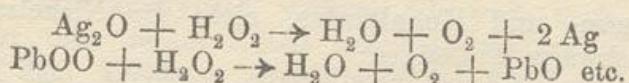
3. **Permangansäure** in saurer Lösung wird unter Sauerstoffentwicklung entfärbt:



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

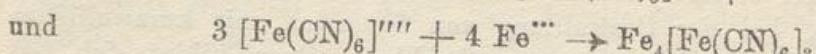
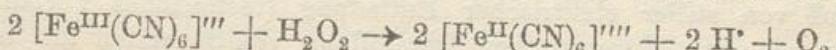
²⁾ Bei der Prüfung auf Wasserstoffperoxyd muß man stets einen blinden Versuch mit dem Äther und der Chromsäure allein ausführen, weil ersterer häufig für sich die Wasserstoffperoxydreaktion gibt. Äther, der einige Zeit an der Luft gestanden hat, enthält stets geringe Mengen Äthylperoxyd ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$), 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.

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.:



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

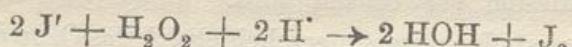
4. Ferricyankalium und Ferrichlorid. Versetzt man eine möglichst neutrale Lösung von sehr verdünntem Ferrichlorid mit einer Spur Ferricyankalium, so daß die Lösung deutlich gelb erscheint, und fügt hierauf eine fast neutrale Wasserstoffperoxydlösung hinzu, so färbt sich die Lösung bald grün und scheidet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



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

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

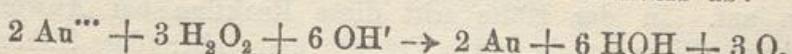
5. Jodkaliumstärke. Versetzt man eine saure Jodkaliumstärke-Lösung mit Wasserstoffperoxyd, so tritt sofort Blaufärbung ein:



Mittels dieser Reaktion lassen sich $\frac{5}{100}$ 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.

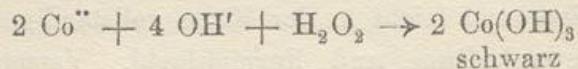
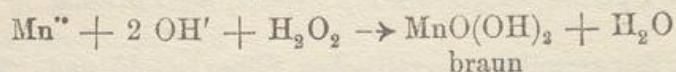
1. Goldchlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffentwicklung zu Metall reduziert. Dasselbe scheidet sich meistens in Form eines sehr fein zerteilten, im auffallenden Lichte braun, im durchgehenden Lichte grünblau erscheinenden Pulvers ab:



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:



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: $\text{O}_3 + 2 \text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ist ca. 1.9 Volt), obwohl es mit oxydierbaren Ionen in wässriger Lösung oft nur langsam reagiert. Dem Wasserstoffperoxyd 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. Kampeschulte¹⁾ 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.

durch Abreiben mit Schmiergelpapier, so tritt die Reaktion in der Kälte schon auf. Es bleiben beim Abreiben des Silberblechs mit dem eisenhaltigen Schmiergel 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 Å, vgl. R. J. Strutt.¹⁾ Die Löslichkeit von Ozon in Wasser beträgt bei Zimmertemperatur nur 0.98 g pro Liter.²⁾

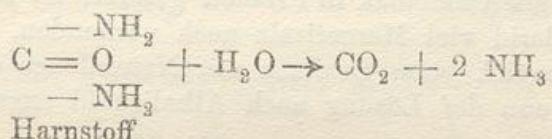
Flammenfärbung des Natriums.

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 = NH₄. Mol.-Gew. = 18.040.

Vorkommen. In kleiner Menge als Karbonat und Nitrit in der Luft; als Chlorammonium (NH₄Cl) findet es sich in den Spalten tätiger Vulkane. Ferner findet sich das Ammoniak in vielen Mineralien, so in Karnallit, Ammoniakalaun, Apophyllit und fast allen kristallinischen Gesteinen in geringer Menge und gelangt durch Auslaugung derselben in Mineralquellen. Bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen: der Eiweißstoffe, des Harnstoffs etc., bilden sich Ammoniumderivate:



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.

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

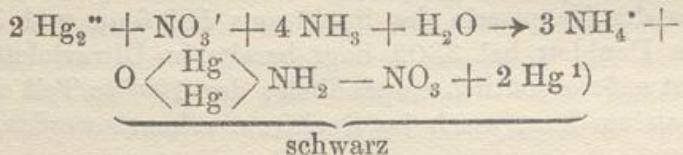
Reaktionen auf nassem Wege.

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

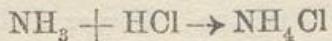
1. Starke Basen (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usw.). Alle Ammoniumverbindungen werden durch Erhitzen mit starken Basen in wässriger Lösung zersetzt unter Entwicklung von Ammoniak



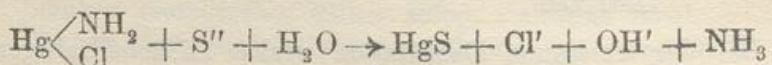
das erkannt werden kann am Geruch und an der Fähigkeit Mercuronitratpapier zu schwärzen,



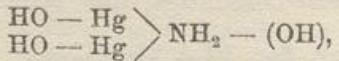
rotes Lackmuspapier zu bläuen und ferner daran, daß es mit Chlorwasserstoff (Glasstab mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet) dichte Nebel von Salmiak gibt:



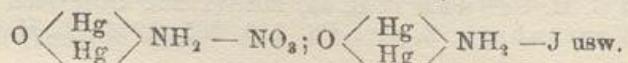
Bemerkung. Einige Amido- und komplexe Ammoniakverbindungen geben unter Umständen beim Erhitzen mit Natronlauge kein oder nur einen Teil des Ammoniaks ab. Erhitzt man z. B. das reine Mercuriamidochlorid mit Natronlauge, so wird ein Teil des Stickstoffes als Ammoniak in Freiheit gesetzt; ist aber neben 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:



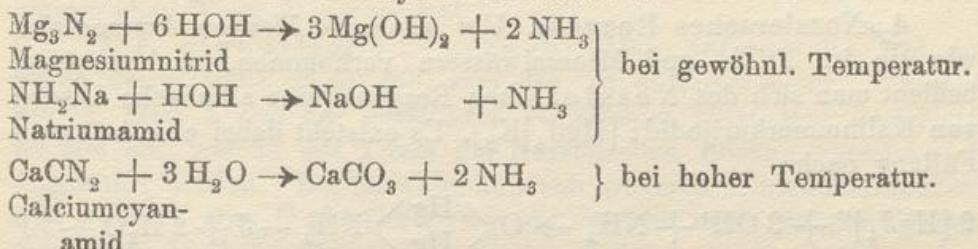
¹⁾ Läßt man NH_3 auf $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ einwirken, so entsteht die Millonsche Base:



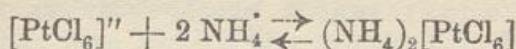
welche durch Behandeln mit Säuren Salze liefert, wie z. B.:



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

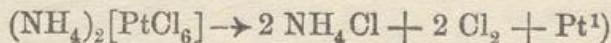


2. Platinchlorwasserstoffsäure gibt eine gelbe, kristallinische Fällung:

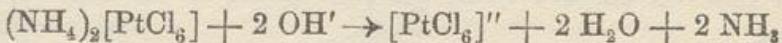


die in konzentrierter Chlorammoniumlösung und Alkohol ganz unlöslich ist. Dieses Salz unterscheidet sich von dem entsprechenden Kaliumsalz

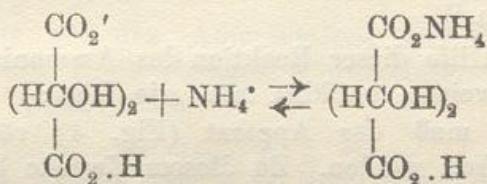
a) durch sein Verhalten beim Glühen; es hinterläßt nur Platin:



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

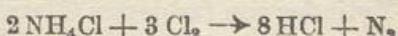


3. Weinsäure oder besser Hydrotartrat erzeugt wie beim Kalium eine weiße, kristallinische Fällung von Ammoniumhydrotartrat. Zusatz von Natriumacetat bis zum Umschlagspunkt von Methylorange und Reiben der Gefäßwände begünstigen die Bildung des Niederschlags:



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⁾ Hierbei wird das NH_4Cl durch das Chlor teilweise nach der Gleichung:



in Chlorwasserstoff und Stickstoff zersetzt.

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

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



von enorm färbender Kraft, so daß die geringsten Spuren von

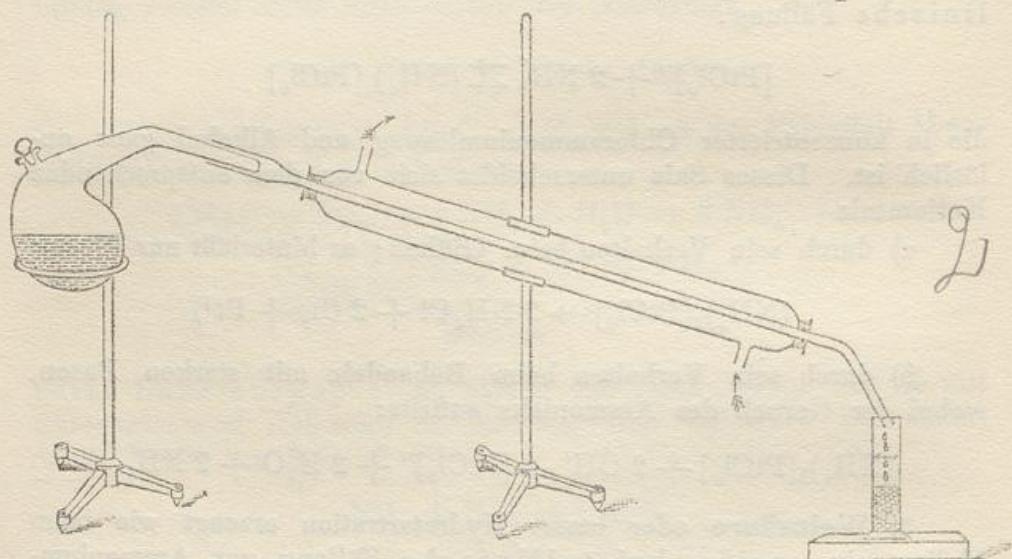


Fig. 4.

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 Kühlrohre 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 $1/4$ 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 Lösung¹⁾ wird wie folgt bereitet: Man löst 6 g Mercurichlorid in 50 ccm ammoniakfreiem Wasser²⁾ 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).

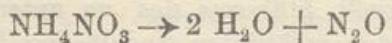
Alle Ammonsalze sind flüchtig, teils mit, teils ohne Zersetzung.

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

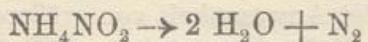
¹⁾ Vgl. L. W. Winkler, C. B. 1899, II, S. 320.

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 $1/4$ 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 5% 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.)

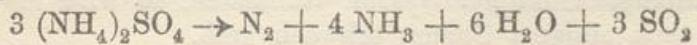
Ohne Zersetzung flüchtig sind allein die Halogenverbindungen; sie geben ein weißes Sublimat. Alle Ammonsalze, welche beim Erhitzen Zersetzung erleiden, spalten Wasser ab; so gibt das Nitrat: Wasser und Stickoxydul:



das Nitrit: Wasser und Stickstoff:

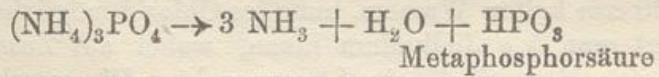


das Sulfat: Wasser, Stickstoff, Ammoniak und Schwefel-dioxyd:



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:

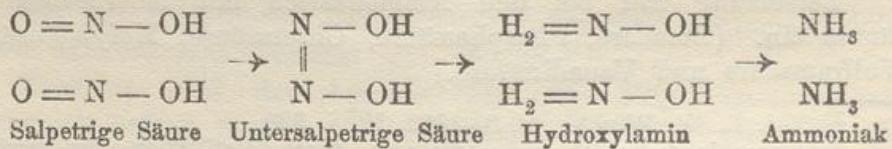


Das Chromoxyd bleibt als voluminöse teeblätterartige Masse zurück. Ammonsalze färben die Flamme nicht sehr charakteristisch; beim Verflüchtigen wird die Flamme grünlich gesäumt.

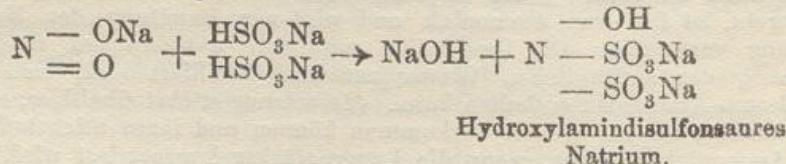
Hydroxylamin $\text{NH}_2(\text{OH})$; Mol.-Gew. = 33.034.

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

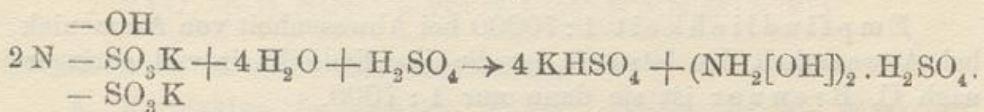
Bildung. Bei der Reduktion der salpetrigen Säure (und Salpetersäure) mit naszierendem Wasserstoff entsteht zunächst undersalpetrige Säure, die bei weiterer Einwirkung des Wasserstoffes in Hydroxylamin und schließlich in Ammoniak übergeht:



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



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:



Durch Behandeln des Sulfats mit Bariumchlorid erhält man das Hydroxylaminchlorhydrat: NH₂OH · HCl.

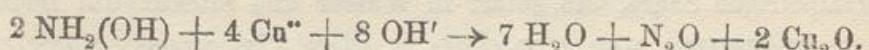
Sowohl das Sulfat als auch das Chlorhydrat sind Handelsartikel. Ersteres ist in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich, letzteres kristallisiert in monoklinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol, namentlich in Methylalkohol, leicht löslich.

Die freie Base ist fest, sehr hygrokopisch, 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 N₂, N₂O oder NO oxydiert wird. Es kann auch 2-wertig oxydierend wirken, wobei es zu NH₃ reduziert wird. Dieses verschiedene Verhalten scheint darauf hinzudeuten, daß das Hydroxylamin in zwei tautomeren Formen existiert: NH₂OH und NH₃O, 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.

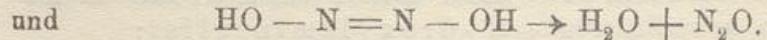
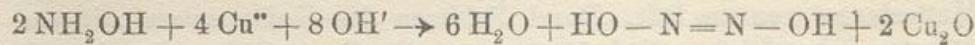
1. Fehlingsche Lösung wird schon in der Kälte, rascher in der Wärme, unter Entwicklung von Stickoxydul und Abscheidung von gelbem Cuprooxyd reduziert:



Da das N₂O das Anhydrid der untersalpetrigen Säure ist, so kann man wohl annehmen, daß das Hydroxylamin auf Kosten des Sauerstoffes des Cuprooxyds 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.

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



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:

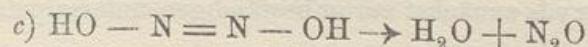
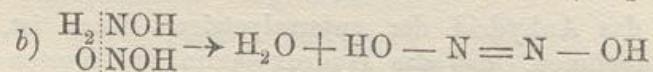


Nach C. Brenner führt man diese Reaktion wie folgt aus.

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 Mercuriamidechlorid 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:



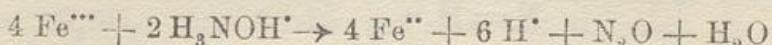
¹⁾ Nicht umgekehrt, weil die Reaktion sich dann zu heftig abspielt.

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

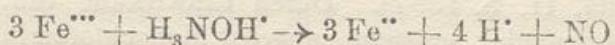


Die Reaktion ist nicht sehr empfindlich.

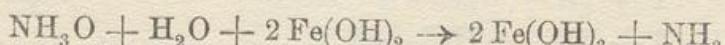
5. Ferrisalze in saurer Lösung werden in der Hitze zu Ferrosalzen reduziert. Ist das Ferrosalz in großem Überschuß vorhanden, so wird das Hydroxylamin glatt zu Stickoxydul reduziert:



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



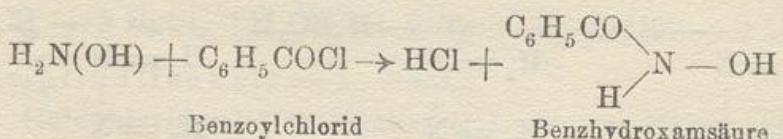
Hier, wie in den vorhergehenden Reaktionen, wirkt das Hydroxylamin reduzierend, Ferrooxyd (also Ferrosalzen in alkalischer Lösung) gegenüber aber wirkt es oxydierend:



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

7. Bambergers Reaktion.¹⁾ Diese äußerst empfindliche Reaktion wird wie folgt ausgeführt: „Die zu prüfende (meist mineral-saure) 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:

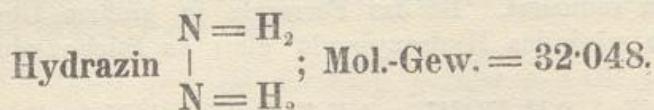


Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sehr groß; es läßt sich leicht, bei Abwesenheit von Ammoniak, nach C. Brenner Hydro-

¹⁾ B. B. 32 (1899) S. 1805.

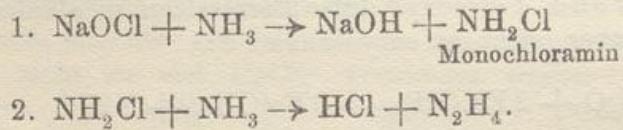
xylamin bei einer Konzentration von 1:200000 und, bei Anwesenheit von Ammoniak, bis zu einer Konzentration von 1:5000 nachweisen.

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.



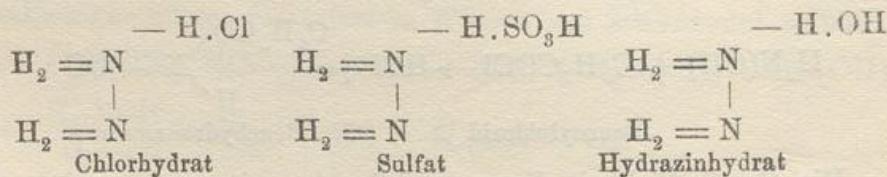
F. P. = 1.4°; S. P. = 113°. Dichte = 1.013.

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:



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.

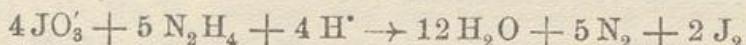
 $\text{--- H.Cl} \quad \text{--- H.SO}_3\text{H} \quad \text{--- H.OH}$

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

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:



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

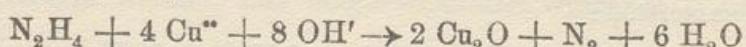
Man versetzt die Lösung des Jodats mit einigen Tropfen verdünnter H_2SO_4 , fügt Stärke und die auf Hydrazin zu prüfende Lösung hinzu und erhitzt bis zu beginnendem Sieden. Bei Anwesenheit von Hydrazin tritt nach dem Erkalten Blaufärbung auf.

Empfindlichkeit = 1 : 100000.

2. Permanganate werden in saurer Lösung entfärbt.

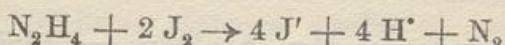
Empfindlichkeit = 1 : 2000000.

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



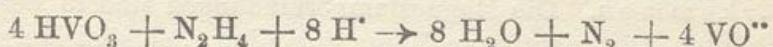
Empfindlichkeit = 1 : 70000.

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



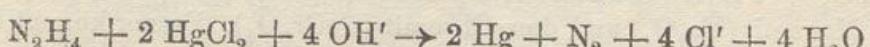
Empfindlichkeit = 1 : 10000000.

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



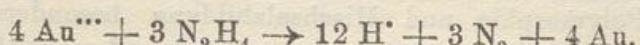
Empfindlichkeit = 1 : 50000—100000.

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



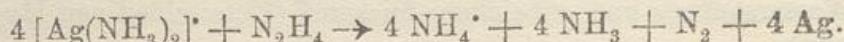
Empfindlichkeit = 1 : 70000.

7. Goldchlorid wird in alkalischer Lösung zu Metall reduziert:



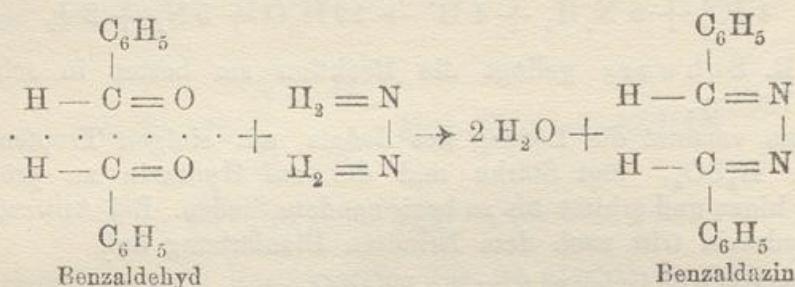
Empfindlichkeit = 1 : 10000000.

8. Ammoniakalische Silberlösung wird zu Metall reduziert:



Empfindlichkeit = 1 : 10000000.

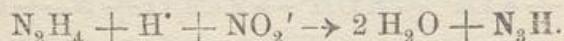
9. Benzaldehyd, erzeugt mit Hydrazinsalzen, am besten bei Gegenwart von ganz wenig verdünnter H_2SO_4 , eine gelbe, kristallinische Fällung von Benzaldazin (F. P. = 93° C):



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:



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 Magnesiumminerale sind Magnesit (MgCO_3), rhomboedrisch, isomorph dem Calcit; Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; Brucit (Mg(OH)_2), rhomboedrisch; Karnallit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$), rhombisch; Kieserit ($\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), monoklin; Bittersalz ($\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$), 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-

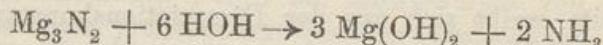
¹⁾ Vgl. J. Jakob, Helv. Chim. A. 3, 669 (1920).

lisierenden Pyroxenen und Amphibolen, denen das Silikat $Mg_2(SiO_4SiO_2)$ zugrunde liegt, worin Mg durch Fe und Ca ersetztbar ist. Hierher gehören auch die Hornblenden. Forsterit Mg_2SiO_4 als Grundsubstanz der Olivine.

Unter den wasserhaltigen Magnesiumsilikaten sind die Serpentine $(SiO_4)_2(Mg, Fe)_3H_2 \cdot H_2O$ 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:

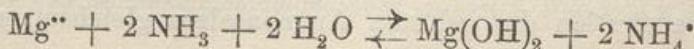


Magnesiumion ist farblos und bildet mit etlichen mehrwertigen Anionen von Säuren mittlerer Stärke schwerlösliche Salze. Seine Salze mit den schwächsten Anionen werden in wässriger Lösung durch Hydrolyse praktisch vollkommen zersetzt, so z. B. das Sulfid. Auch die Salze mit starken Säuren neigen zu hydrolytischer 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:



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

$$(\text{Mg}^{++})(\text{OH}')^2 = 1 \cdot 4 \cdot 10^{-11}; (\text{OH}') = \sqrt{\frac{1 \cdot 4 \cdot 10^{-11}}{(\text{Mg}^{++})}} \dots 1)$$

erhalten wir z. B. die OH-Konzentration, die nötig ist, um das Magnesiumion bis auf 10^{-3} Mole pro Liter zu fällen, wie folgt:

$$(\text{OH}') = \sqrt{\frac{1 \cdot 4 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}}} = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \dots 1a)$$

Anderseits ergibt sich aus der Dissoziationskonstanten des Ammoniaks die OH-Konzentration einer ammonsalzhaltigen Lösung zu:

$$1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} = \frac{(\text{NH}_4^*)(\text{OH}')}{(\text{NH}_3)}; (\text{OH}') = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^*)} \dots 2)$$

worin (NH_3) die Konzentration des freien Ammoniaks und (NH_4^*) 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. 1a ausgedrückte Alkalität der Magnesiumhydroxydlösung $(\text{OH}') = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ erreichen. Aus dem Vergleich mit Gl. 2 folgt dann:

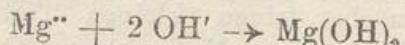
$$1 \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^*)}; \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^*)} = 6 \cdot 7$$

Damit Magnesiumion bis auf 10^{-3} Mol pro Liter gefällt wird, muß das Verhältnis von Ammoniak zu Ammoniumion in der Lösung $(\text{NH}_3):(\text{NH}_4^*) = 6 \cdot 7$ sein. In ganz analoger Weise findet man, daß bei einem Verhältnis von $(\text{NH}_3):(\text{NH}_4^*) = 2$ 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^*) der molaren Konzentration des gelösten Ammonsalzes gleichsetzen.

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.

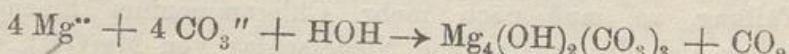
Dieses Verhalten zeigen in der Tat, mit Ausnahme von Beryllium, die zweiwertigen Glieder der Schwefelammoniumgruppe. Im Gegensatz dazu werden die folgenden dreiwertigen Ionen dieser Gruppe Fe^{+++} , Al^{+++} und Cr^{+++} und die seltenen Erden von Ammoniak auch in Gegenwart von Ammonsalzen praktisch vollständig als Hydroxyde gefällt.

2. Bariumhydroxyd und die Alkalihydroxyde fallen in Abwesenheit von Ammoniumionen quantitativ:

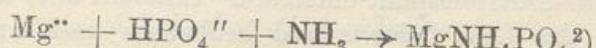


Man darf die Fällung als quantitativ betrachten, wenn die Lösung 0·01-n alkalisch gemacht wird (Indikator Nitramin: deutlich orange braun).

3. Ammonkarbonat¹⁾ 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. Natriumphosphat, das eigentliche Reagens auf Magnesium, erzeugt in chlorammoniumhaltigen Lösungen, bei Gegenwart von Ammoniak, eine weiße, kristallinische (rhombisch, hemimorph) Fällung von Magnesiumammoniumphosphat: 5



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 $\text{MgCO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. 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 Moleküle Kristallwasser.

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. V

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 kristallinem Magnesiumammoniumphosphat entstehen. Entsteht aber keine Fällung, so stelle man das Glas beiseite und beobachte nach zwölfständigem 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.

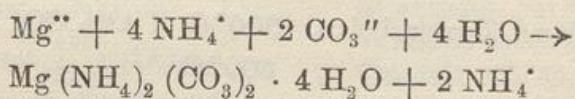
Zunächst muß die Lösung von Magnesium befreit werden, und da meistens Ammonsalze zugegen sind, so verdampft man zur

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 Kaliumpyrostibats: Ein weißer kristallinischer Niederschlag zeigt Natrium an (vgl. S. 64).

Die Schaffgottsche Methode¹⁾
modifiziert von F. A. Gooch und E. A. Eddy²⁾.

Die Methode beruht darauf, daß Magnesiumsalze durch eine konzentrierte ammoniakalische Ammonkarbonatlösung und Alkohol quantitativ als Magnesiumammoniumkarbonat gefällt werden:



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.

soluten Alkohols und hierauf mit dem gleichen Volumen der alkoholischen Schaffgott'schen 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 Wasserstoffsperoxyd durch Säuren freigesetzt wird



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. Zersetzung bei ca.	$300^\circ C$	1 Atm. CO_2 bei ca.	$450^\circ C$
$CaCO_3$	" "	" "	$600^\circ C$	" " " " $900^\circ C$
$SrCO_3$	" "	" "	$900^\circ C$	" " " " $1150^\circ C$
$BaCO_3$	" "	" "	$1050^\circ C$	" " " " $1350^\circ C$
$Mg(OH)_2$	" "	" "	$50^\circ C$	" " " " $200^\circ C$
$Ca(OH)_2$	" "	" "	$350^\circ C$	" " " " $550^\circ C$
$Sr(OH)_2$	" "	" "	$450^\circ C$	" " " " $800^\circ C$
$Ba(OH)_2$	" "	" "	$650^\circ C$	" " " " $1000^\circ C$

Molare Löslichkeit einiger Erdkalzsalze.

	SO ₄	CrO ₄	C ₂ O ₄	CO ₃	SO ₃	F ₂	(OH) ₂
Ca	1·2·10 ⁻²	1·4·10 ⁻¹	6·2·10 ⁻³ ³⁾	13·10 ⁻³	14·10 ⁻³	2·0·10 ⁻⁴	2·0·10 ⁻²
Sr	6·2·10 ⁻⁴	6·10 ⁻¹	3·8·10 ⁻⁴	6·8·10 ⁻⁵	—	9·3·10 ⁻⁴ ¹⁾	8·3·10 ⁻²
Ba	1·1·10 ⁻⁵	1·5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁴ ²⁾	8·8·10 ⁻⁵	0·9·10 ⁻³	9·3·10 ⁻⁴ ²⁾	27·10 ⁻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 (CaCO₃) 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 (CaSO₄ + 2 H₂O), bald als wasserfreies Sulfat, als Anhydrit (CaSO₄), der rhombisch kristallisiert. Flußspat oder Fluorit (CaF₂), regulär kristallisierend, als Apatit (3 Ca₃P₂O₈, Ca₈[Cl⁻]₆F⁻), hexagonal kristallisierend, dann als begleitender Bestandteil in sehr vielen Silikaten. Als Monosilikat findet sich das Calcium im monoklinen Wollastonit CaSiO₃. Das Dicalciumsilikat Ca₂SiO₄, 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 (SiO₂)₂(AlO₂)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 Ca _{1-x} Mg _x (CO ₃) ₂	Witherit BaCO ₃
Siderit FeCO ₃	Cerussit PbCO ₃
Zinkspat ZnCO ₃	
Manganspat MnCO ₃	

¹⁾ Bildet 1 Hydrat mit 8 H₂O. — ²⁾ Bildet 1 Hydrat mit 8 H₂O.

³⁾ Bildet 2 Hydrate mit 1 und 3 Mol H₂O.

⁴⁾ Bildet 3 Hydrate mit $\frac{1}{2}$, 2 und $3\frac{1}{2}$ Molen H₂O. Ber. 34, III, 3313.

Anhydritgruppe rhombisch. Apatitgruppe hexagonal.

Anhydrit CaSO_4

Cölestin SrSO_4

Baryt BaSO_4

Anglesit PbSO_4

Apatit $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Ca}(\text{ClF})$

Pyromorphit $3 \text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{PbCl}_2$

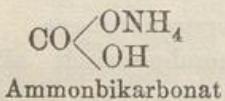
Mimetesit $3 \text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{PbCl}_2$

Vanadinit $3 \text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8 + \text{PbCl}_2$

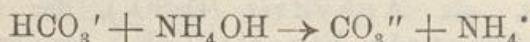
Reaktionen auf nassem Wege.

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 .

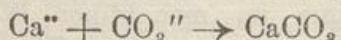
2. Ammoniumkarbonat. Das käufliche Salz ist ein Gemisch von Ammoniumbikarbonat und karbaminsaurem Ammonium:¹⁾



Man versetzt daher das Reagens mit Ammoniak, wodurch das Bikarbonat in normales Karbonat verwandelt wird:

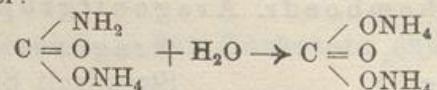


Das käufliche Ammoniumkarbonat, mit Ammoniak versetzt, erzeugt in Calciumsalzlösungen anfangs eine voluminöse flockige Fällung, welche beim Stehen allmählich, beim Erhitzen rasch, grob kristallinisch wird:

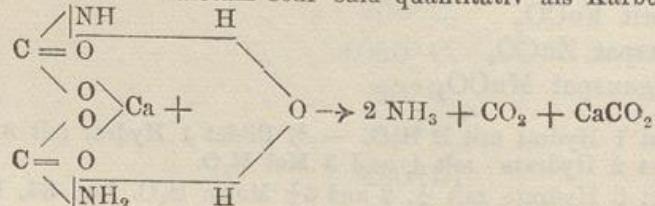


Diese Reaktion ist merklich reversibel. Man wende daher bei der Fällung einen Überschuß des Fällungsmittels an und setze das Erhitzen nicht länger als bis zum Kristallinischwerden des Niederschlags fort. Bei Gegenwart von viel Chlorammonium und wenig Calcium ist die Fällung unvollständig oder sie bleibt gänzlich aus.

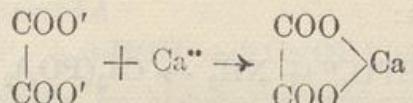
¹⁾ Das karbaminsaure Ammonium, aus 1 Vol. $\text{CO}_2 + 2$ Vol. NH_3 Gas gebildet, geht beim Erwärmen der wässrigen Lösung auf 60° glatt in Ammoniumkarbonat über:



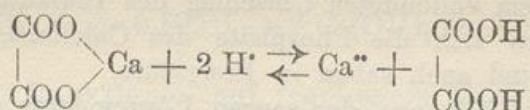
In der Kälte erzeugt das karbaminsaure Ammonium mit Calciumsalzen keine Fällung, weil das Calciumsalz löslich ist. Erhitzt man aber die Lösung auf 60° C, so fällt das Calcium sehr bald quantitativ als Karbonat:



3. Ammonoxalat erzeugt aus neutralen oder alkalischen Lösungen in der Kälte eine schlecht zu filtrierende, äußerst fein kristallinische Fällung ($C_2O_4Ca + 3H_2O$), tetragonal; in der Hitze oder bei Gegenwart von freier Säure (Salz- oder Oxalsäure), eine grob kristallinische, leicht zu filtrierende Fällung von monoklinem Calciumoxalat:¹⁾

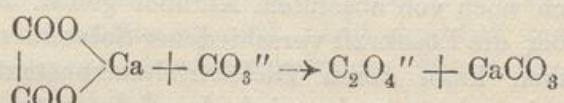


Das Calciumoxalat ist in Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Mineralsäuren:

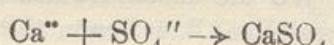


Ammoniak fällt aus dieser Lösung das Calciumoxalat unverändert aus, indem die freigewordene Oxalsäure und die überschüssige Mineralsäure in Ammonsalze verwandelt werden, wodurch die Bedingungen zur Bildung des Calciumoxalats wieder gegeben sind.

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 ($CaSO_4 + 2H_2O$) auf.

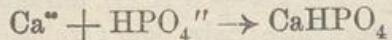
Versetzt man eine wässrige Calciumsulfatlösung mit Alkohol, so fällt alles Calcium als Gips aus.

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.

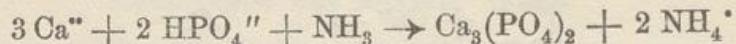
5. Gipslösung erzeugt in Calciumlösungen keine Fällung (Unterschied von Strontium und Barium).

¹⁾ Auch bei Gegenwart von viel Ammonsalz wird das Calcium durch Ammonoxalat in der Hitze nach einem 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.

6. Natriumphosphat (Na_2HPO_4) gibt in neutraler Lösung eine weiße flockige Fällung von Calciumhydrophosphat:



Fügt man gleichzeitig Ammoniak hinzu, so fällt das tertiäre Calciumphosphat aus:



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.)

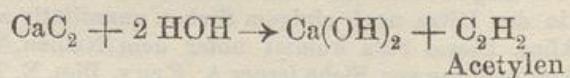
8. Absoluter Alkohol löst das Chlorid und das Nitrat leicht auf, ebenso werden diese Salze in einem Gemisch von gleichen Teilen von absolutem Alkohol und Äther gelöst.

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 molekulare 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.

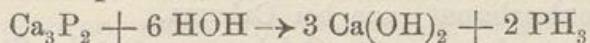
9. Wasser zersetzt das Calciumkarbid, -Phosphid und -Nitrid bei gewöhnlicher Temperatur wie folgt:

a) Das Karbid.



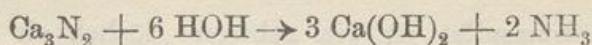
Hiebei entweicht das Acetylen als lauchartig riechendes¹⁾ Gas, welches, in ammoniakalischer Kupferchlorür geleitet, einen lebhaft roten Niederschlag von Acetylenkupfer gibt, der im trockenen Zustande durch Schlag, Reibung oder Erwärmung sehr heftig explodiert, im feuchten Zustand ganz gefahrlos ist.

b) Das Phosphid.



Der entweichende, knoblauchartig riechende Phosphorwasserstoff ist selbstentzündlich, weil er stets geringe Mengen des flüssigen selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes (P_2H_4) enthält.

c) Das Nitrid.



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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 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°; Werteigkeit 2; Normalpotential ca. — 2·7.

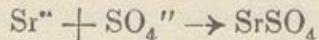
Vorkommen. Das Strontium findet sich überall, wo Calcium vorkommt, aber meistens nur in sehr geringer Menge. Eigentliche Strontiummineralien existieren nur wenige. Die wichtigsten sind:

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.

Strontianit (SrCO_3), rhombisch, isomorph dem Aragonit, und
Cölestin (SrSO_4), rhombisch, isomorph dem Baryt etc.

Reaktionen auf nassem Wege.

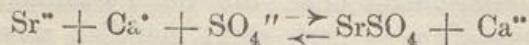
1. Ammoniak wie bei Calcium.
2. Ammonkarbonat wie bei Calcium.
3. Ammonoxalat: wie bei Calcium, nur ist das Strontiumoxalat in Essigsäure etwas löslich.
4. Schwefelsäure (verdünnt) erzeugt eine weiße Fällung von Strontiumsulfat:



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:



5. Gipslösung erzeugt nach einiger Zeit aus neutraler oder schwach saurer Lösung eine Fällung von Strontiumsulfat:



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 ($\text{SrCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) nach Fresenius²⁾ in 116.4 Teilen kaltem oder 262 Teilen kochendem, 99%igen Alkohol. 100 Teile 66%igen Alkohols³⁾ 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.

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 Bariumaluminumsilikat, der Harmotom (5SiO_2 , AlO_2Ba , $5\text{H}_2\text{O}$), genannt. Er kristallisiert monoklin und gehört zu den Zeolithen.

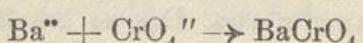
Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Ammoniak und Ammonkarbonat:** wie bei Calcium und Strontium.

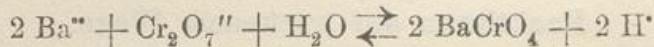
2. **Ammonoxalat:** wie bei Calcium und Strontium, nur ist das entstehende Bariumoxalat in Wasser viel leichter löslich (1 Teil in 2590 Teilen kalten Wassers); vollständig löst es sich in Essigsäure, beim Kochen.

3. **Alkaliphosphate:** wie bei Calcium.

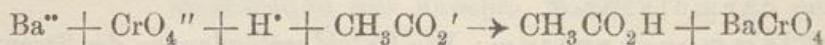
4. **Alkalichromate** erzeugen in neutralen Bariumsalzlösungen eine gelbe Fällung von **Bariumchromat** (Unterschied von Calcium und Strontium):



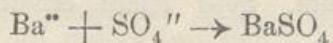
in Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich, in Mineralsäuren leicht löslich; daher kann die Fällung mit Alkalichromaten nicht vollständig sein:



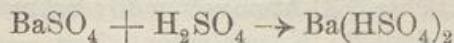
Durch Zusatz von Natriumacetat werden die gebildeten H-Ionen so weit neutralisiert, daß die Fällung quantitativ verläuft.



5. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt in den verdünntesten Lösungen eine Fällung von Bariumsulfat:



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:



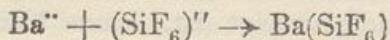
welches beim Verdünnen mit Wasser in Bariumsulfat und Schwefelsäure zerfällt. In kochender Salzsäure ist Bariumsulfat ein wenig löslich. Kocht man Bariumsulfat mit einer Lösung von Natriumkarbonat, so tritt nur teilweise Umsetzung ein, weil die Reaktion reversibel verläuft:



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 kalzinierten Soda und schmilzt 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.

6. Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt einen weißen, kristallinen Niederschlag von Kieselfluorbarium:



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%igen¹⁾ Alkohols lösen bei 18° 3·3 Teile des wasserhaltigen Chlorids ($\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$).

8. Konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure fallen aus Bariumlösungen Chlorid oder Nitrat. (Massenwirkung.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben die Bariumverbindungen keine stark leuchtende 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 volumenzentiger Alkohol verstanden.

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:

Entsteht keine Fällung, so ist nur Calcium zugegen.

Entsteht nach einem 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: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ca. 563°; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 645°; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 593°.

²⁾ Recht bequem kann man die Nitrate in Chloride verwandeln, durch mehrmaliges Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure.

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 $\frac{1}{10}$ 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 $\frac{1}{10}$ 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 $\frac{1}{50}$ 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 $\frac{1}{100}$ 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 zerstellt 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).

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 Violet, 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.

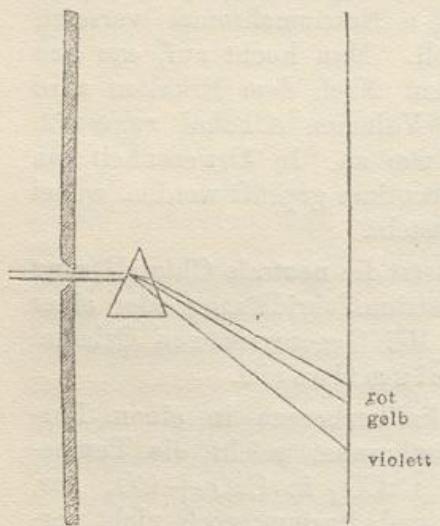


Fig. 5.

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 = $1 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ mm}$. Wo weniger genaue Angaben ausreichen, ist es bequemer, die Wellenlängen im $\mu\mu = 10^{-6} \text{ mm}$ anzugeben. Wir werden uns daher dieses Maßes bedienen.

Die Lage einer Spektrallinie wird theoretisch durch ihre Schwingungszahl ν pro Sekunde bestimmt. Man benutzt 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 $\nu \cdot \lambda = c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}$ verknüpft. Das Produkt $\nu \cdot \lambda$ 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

ν

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 ($3 \cdot 10^{-2} — 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$), das sichtbare Gebiet ($8 \cdot 10^{-5} — 4 \cdot 10^{-5}$), das ultraviolette Gebiet ($4 \cdot 10^{-5} — 1.5 \cdot 10^{-6}$), das Gebiet der Röntgenstrahlen ($7 \cdot 10^{-6} — 1 \cdot 10^{-9}$), bis endlich zu den kürzesten γ -Strahlen des Radiums C von $7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$ 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 Strahlenspektrum 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 röhren 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 $\mu\mu$.	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 $\mu\mu$ an absorbieren, verwendet man im ultravioletten Teile des Spektrums eine Quarzoptik, welche noch bis 200 $\mu\mu$ 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 sprunghaft 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 sprunghaft Änderungen, in ihren Normalzustand zurückkehren können. Dabei wird die freiwerdende Energie als monochromatisches Licht emittiert, dessen Frequenz dem Energiesprung proportional ist.

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:

$$W_a - W_n = h \cdot \nu; \nu = \frac{W_a - W_n}{h} \dots \dots \dots 1)$$

Die Konstante $h = 6 \cdot 54 \cdot 10^{-27}$ 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 kurzweligen 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

$$\nu = \frac{W_a}{h} \dots \dots \dots \dots \dots 2)$$

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



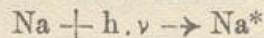
Wenn nun das Na-Ion, statt sich wieder mit Cl-Ion zu vereinigen, ein freies Elektron einfängt und in ein neutrales Natriumatom übergeht:



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:



Bei der Rückkehr des angeregten Natriumatoms Na^* in seinen Normalzustand Na wird die freiwerdende Energie in der Form des Lichtquants $n\nu$ 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 lehrt¹⁾, nur der äußerst kleine Bruchteil von $5 \cdot 10^{-6}$ der freien Natriumatome im angeregten Zustand vorhanden. Nun hat Zahn²⁾ 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 Mohler³⁾ 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 dunklen 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⁾ I. c.

⁴⁾ Vgl. Foote and Mohler I. c., S. 80 A.

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 Alkalosalze 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 Linien²⁾ 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 Metalllinien, 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 Metalllinien 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 Funken unterscheiden: 1. Die diskontinuierlichen Entladungen, welche nur das Luftspektrum hervorbringen; 2. die Entladungen, welche die heißesten Metalllinien in der Elektrodennähe hervorbringen; 3. die Aureole, in welcher die relativ kalten Metalllinien erzeugt werden.

¹⁾ Proc. Roy Soc. 92, 584 (1916).

²⁾ In $\mu\mu = 10^{-6} \text{ mm}$ angegeben.

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 Metalllinien, bis das Spektrum schließlich ganz dem Bogenspektrum gleicht und vorwiegend die kalten Metalllinien zeigt, das sind die „persistant lines“ von *Lockyer* oder 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-

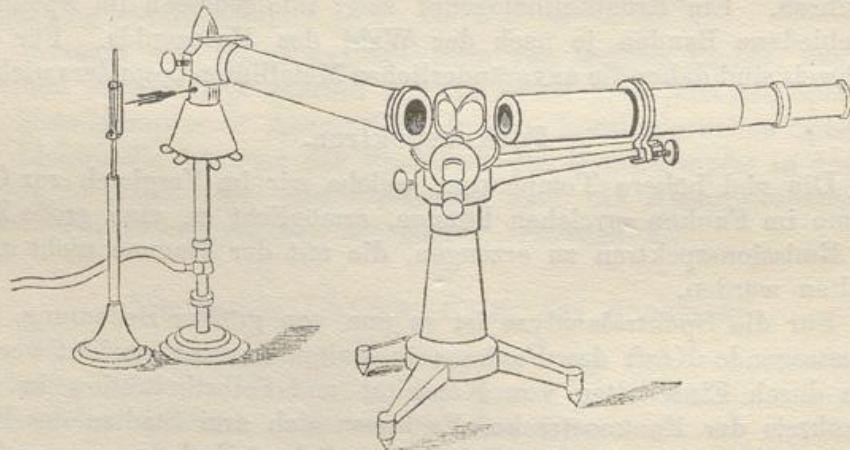


Fig. 6.

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).

spektren im sichtbaren Gebiet. Dazu eignet sich das von Bunsen und Kirchhoff (1865) angegebene Spektroskop. In Fig. 6 ist daselbe 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

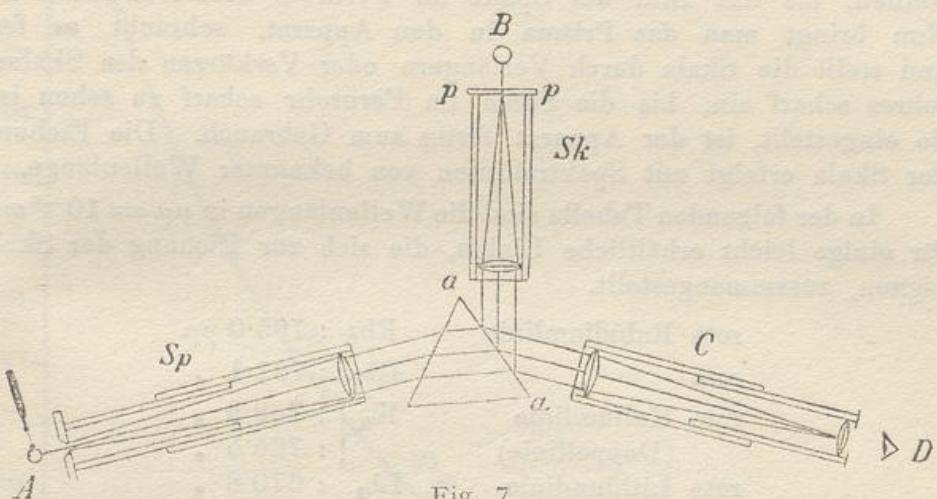


Fig. 7.

verflüchtigt.¹⁾ Das ausgestrahlte Licht gelangt durch die Spalte des Spaltrohres (Colimator) *Sp* auf das Prisma, wird dort gebrochen und gelangt durch das Ferurohr *C* in das Auge des Beobachters bei *D*. Auf der Glasplatte *pp* des Skalenrohrs *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.

Um scharf beobachten zu können, müssen die Strahlen parallel aus dem

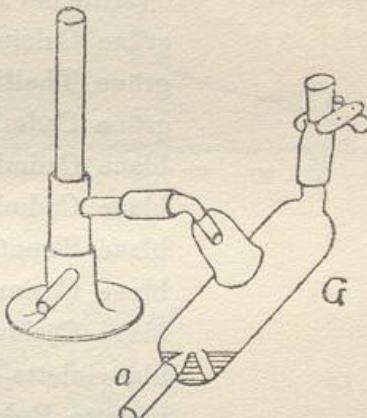


Fig. 8.

¹⁾ Die so erhaltenen Spektren sind wegen der Flüchtigkeit der kleinen Proben meist von sehr kurzer Dauer. Lang andauernde Spektren 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 abgeschaubt 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 $\mu\mu = 10^{-6} \text{ mm}$ für einige leicht erhältliche Linien, die sich zur Eichung der Skala eignen, zusammengestellt.

rote Rubidiumlinie	$Rb\delta$: 795·0 $\mu\mu$
rote " "	$Rb\gamma$: 781·1 "
rote Kaliumlinie (Doppellinie)	$K\alpha$ { : 769·9 " { : 766·5 "
rote Lithiumlinie	$Li\alpha$: 670·8 "
rote Cadmiumlinie ¹⁾	$Cd\gamma$: 643·9 "
orangegelbe Lithiumlinie	$Li\beta$: 610·3 "
gelbe Natriumlinie (Mitte der Doppellinie)	Na : 589·3 "
grüne Calciumlinie	$Ca\beta$: 551·3 "
grüne Thalliumlinie	Tl : 535·0 "
grüne Cadmiumlinie ¹⁾	$Cd\alpha$: 508·6 "
blaue Cadmiumlinie ¹⁾	$Cd\beta$: 480·0 "
blaue Cadmiumlinie ¹⁾	$Cd\gamma$: 467·8 "
blaue Strontiumlinie	$Sr\delta$: 460·7 "
blaue Cäsiumlinie	Cs : 459·3 "
blaue Cäsiumlinie	$Cs\alpha$: 455·3 "
blauviolette Inidiumlinie	$In\alpha$: 451·1 "
violette Rubidiumlinie	$Rb\beta$: 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. Schr. 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.

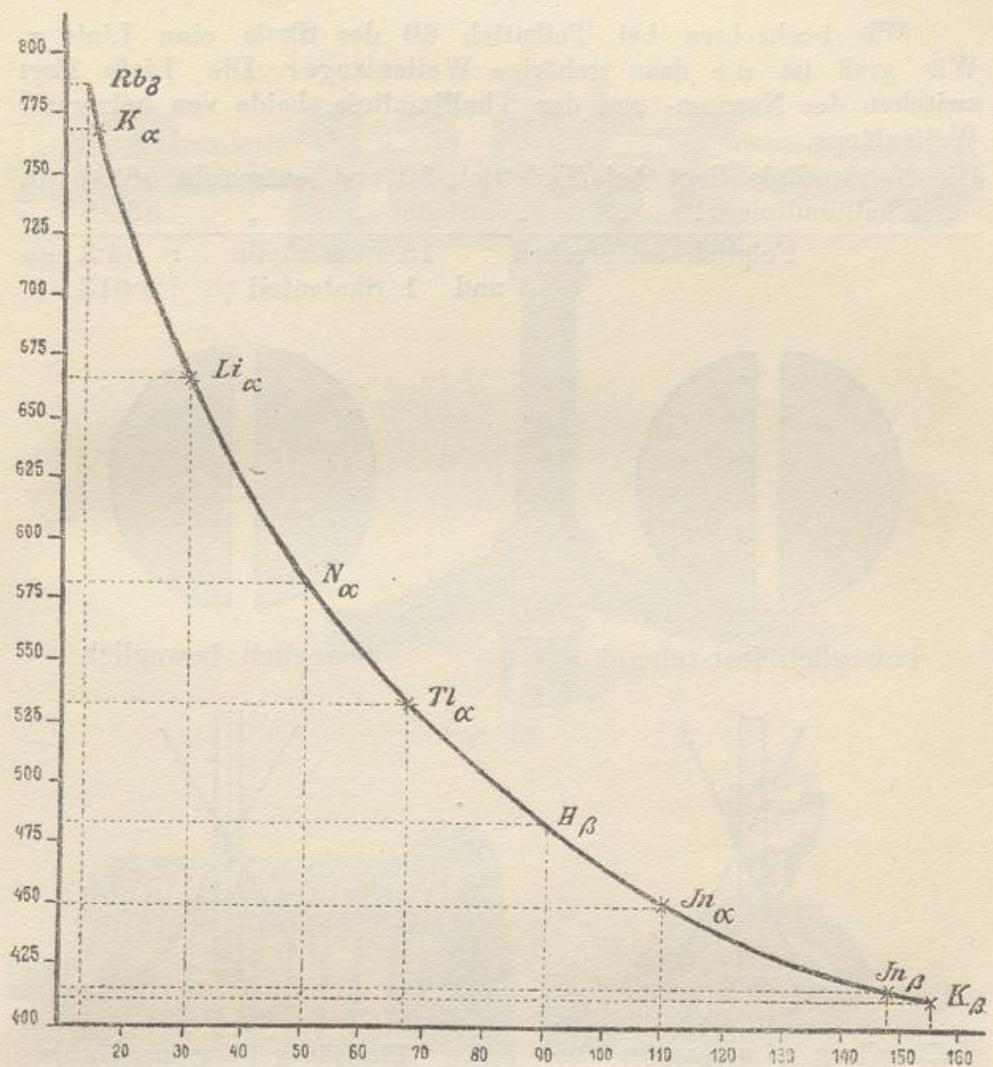


Fig. 9.

violette Rubidiumlinie $Rb_{\alpha} : 420 \cdot 2 \mu\mu$

violette Indiumlinie $In_{\beta} : 410 \cdot 1 \mu\mu$

violette Kaliumlinie $K_{\beta} : 404 \cdot 4 \mu\mu$

H (Fraunhofersche Linie C) : $397 \cdot 0 \mu\mu$

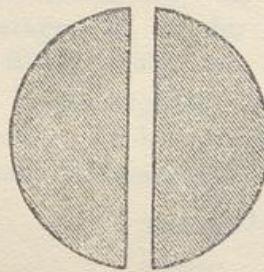
Angenommen wir hätten obige Linien an folgenden Stellen der Skala beobachtet: K_{α} bei Teilstrich 17; K_{β} bei 154; Li_{α} bei 32; Na bei 50; Tl bei 68; Sr_{β} bei 106; In_{α} bei 111 und In_{β} bei 149.

Wir tragen nun die Wellenlängen (Ordinaten) als Funktion der Skalenteile (Abszissen) in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein. So erhalten wir Fig. 9.

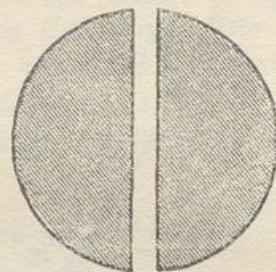
Die Benützung dieser Kurve sei an einem Beispiel erläutert:

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 $589\cdot3 \mu\mu$
 „ Thalliumlinie „ „ „ 68 „ „ $535\cdot0 \mu\mu$
 Folglich entsprechen 18 Skalenteile : $54\cdot3 \mu\mu$
 und 1 Skalenteil : $3\cdot017 \mu\mu$



beweglich feststehend



beweglich beweglich



Fig. 10.
Einstellung bei unsymmetrischer Spalte.

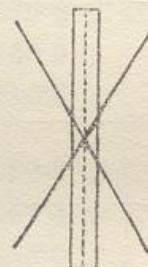


Fig. 11.
Einstellung bei symmetrischer Spalte.

Die Linie x liegt bei Teilstrich $60 = 50 + 10$ Skalenteile und diese entsprechen :

$$\begin{array}{rcl} \text{Teilstrich } 50 & : & 589\cdot3 \mu\mu \\ 10 \text{ Teilstriche} & : & - 30\cdot2 \mu\mu \\ \hline \text{Teilstrich } 60 & : & 559\cdot1 \mu\mu \end{array}$$

Mit zunehmenden Skalenteilen nimmt die Wellenlänge ab, daher mußten wir $30\cdot2$ von $589\cdot3$ abziehen. Die gesuchte Wellenlänge, $559\cdot1 \mu\mu$, 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

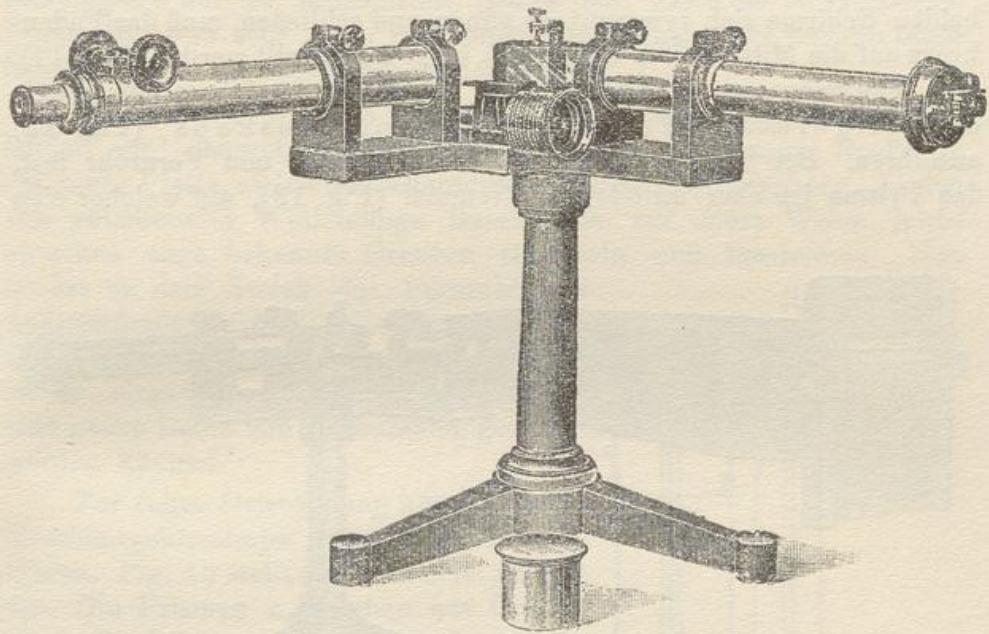


Fig. 12.

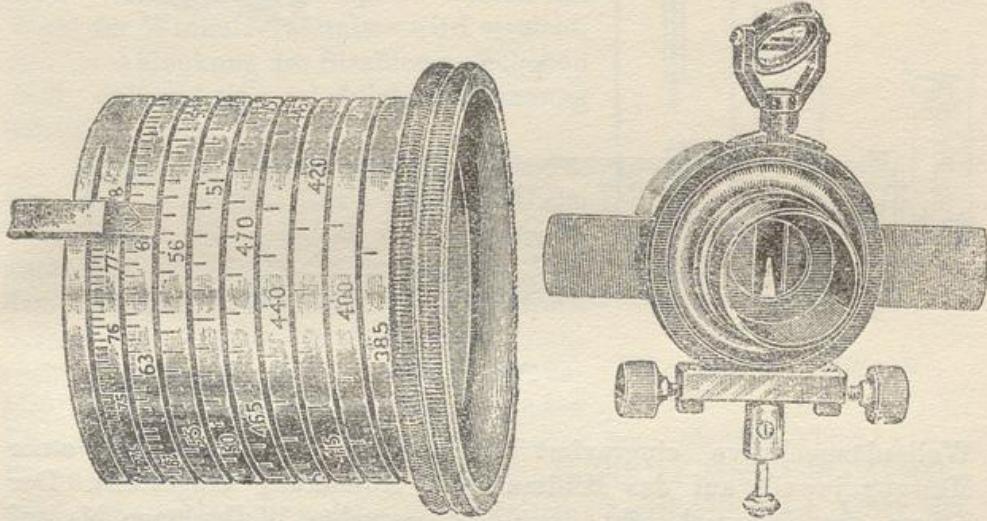


Fig. 13.

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).

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

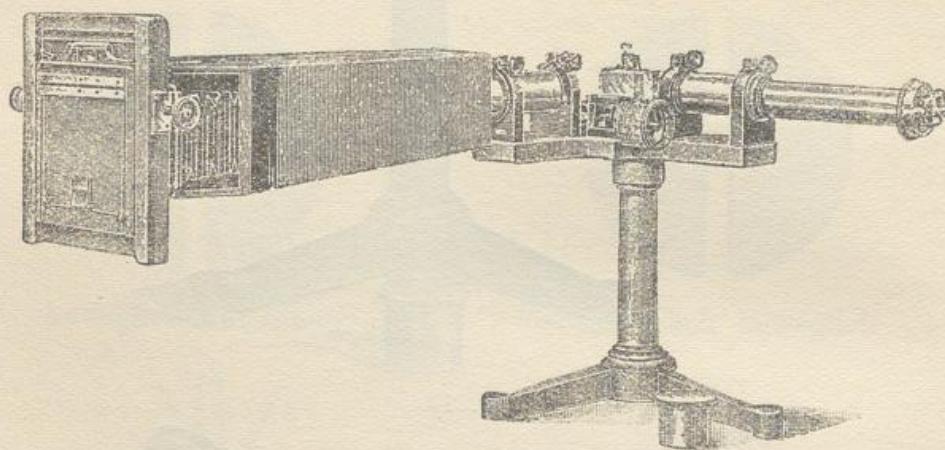


Fig. 15.

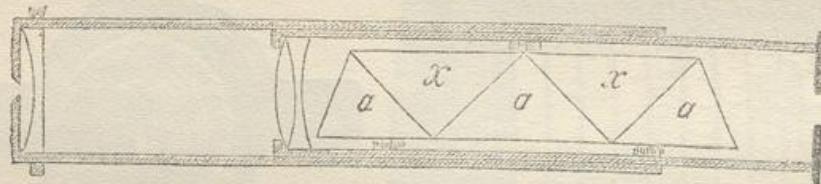


Fig. 16.

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 $\pm 0.2 \mu\mu$ an. Man soll die Linien von der langwellige 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.

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 α bestehen aus Crown-glas, die Prismen β 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.

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 α 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

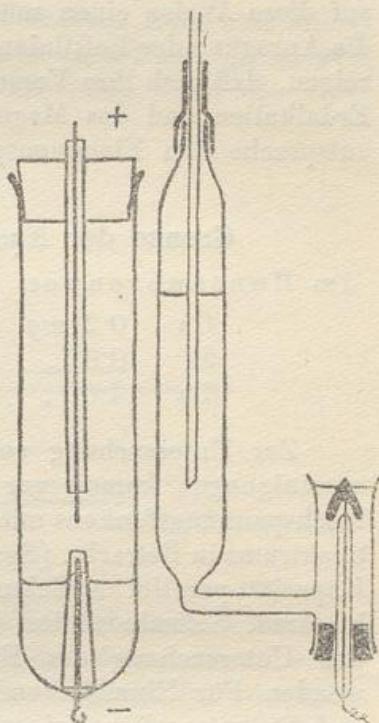


Fig. 17. Fig. 18.

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 Fulgorator von E. H. Riesenfeld und G. Pfützner¹⁾ 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 Flammabogen 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 Fulgorator
Ca 0.2 mg	0.002 mg
Sr 0.6 "	0.03 "
Ba 14.0 "	0.006 "

gelöst in
1 ccm Wasser

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 Stimson²⁾ verwiesen.

Um ein Gas zu untersuchen, bringt man dasselbe bei 2—3 mm Hg in eine Plückeröhre 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.

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 ineinander gesteckten 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-

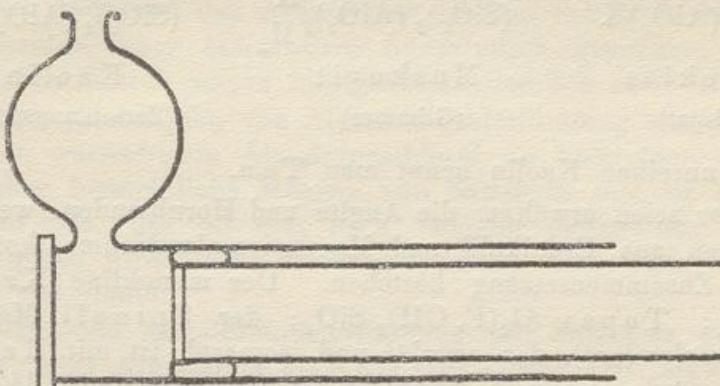


Fig. 18 a.

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,~~

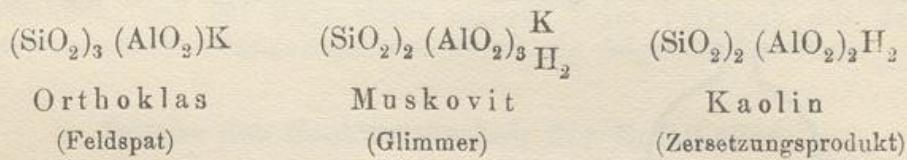
¹⁾ Vgl. J. Formánek u. J. Knop, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Zweiter Teil, 3. Lieferung (1926), S. 401. Über Lichtabsorption und chemische Konstitution siehe auch I. Lifschitz, Spektroskopie und Kolorimetrie, 2. Aufl., Bd. V d. Handb. d. angew. physik. Chem. von G. Bredig (1927).

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.

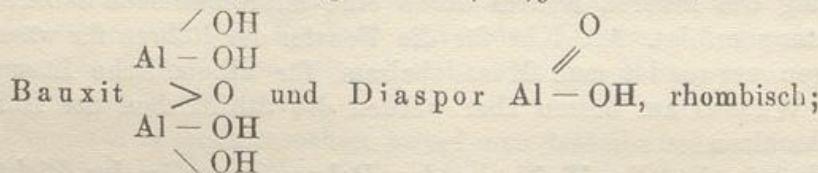
Vorkommen. Das Aluminium ist eines der verbreitetsten Metalle. Es tritt gesteinsbildend auf, besonders in Form von zahlreichen Silikaten, von welchen die Feldspate und Glimmer und ihre Zersetzungspprodukte in erster Linie zu nennen sind.



Den unreinen Kaolin nennt man Ton.

Ferner seien erwähnt: die Augite und Hornblenden, welche im wesentlichen aus Erdalkali- und Magnesiumaluminumsilikaten von variabler Zusammensetzung bestehen. Der monokline Kryolith $(\text{AlF}_6)\text{Na}_3$; Topas $\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_2 \text{SiO}_4$; der Spinell $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ (Magnesiumaluminat), der regulär und isomorph ist mit Magnetit $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ und Chromit $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$; Chrysoberyll $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$; der leicht lösliche Alunit $\text{Al}_3(\text{OH})_6 (\text{SO}_4)_2\text{K}$; ferner die Hydroxyde

des Aluminiums: Hydrargillit $\text{Al}(\text{OH})_3$ monoklin,

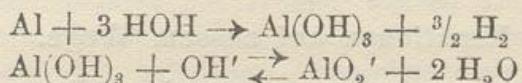


Korund Al_2O_3 , hexagonal rhomboedrisch, isomorph dem Fe_2O_3 und Cr_2O_3 , steht mit seiner Härte 9 nur wenig hinter dem Diamanten zurück. Mit kleinen Mengen von Metalloxyden gefärbt bildet das Aluminiumoxyd geschätzte Edelsteine, so z. B. mit Chromoxyd den roten Rubin, mit Titan und Eisenoxyd gefärbt den blauen Saphir. Als Schmiergel bezeichnet man die mikrokristalline Form des Aluminiumoxyds.

Das Metall¹⁾ 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.

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:

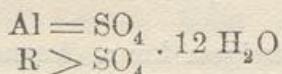


Das Hydroxyd des Aluminiums ist eine schwache Base. Seine Salze werden daher beträchtlich hydrolytisch gespalten, diejenigen mit starken Säuren zeigen infolgedessen deutlich saure Reaktion.

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 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ 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 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$. Ganz analog verhält sich auch das Bromid. In der wässrigeren Lösung sind diese Salze in ihre Ionen gespalten und leiten infolgedessen den Strom. Es ist wahrscheinlich, daß auch das freie Aluminiumion in wässriger Lösung eine Anzahl von festhaftenden Wassermolekülen mit sich führt. Ihre Abtrennung beansprucht nahezu $\frac{2}{3}$ 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:



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:

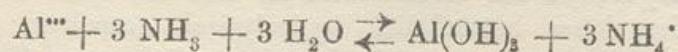
Löslichkeit der Alaune.¹⁾

100 ccm Wasser lösen

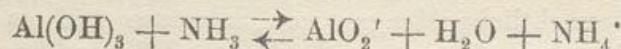
	Thallium- alaun	Kalium- alaun	Ammonium- alaun	Rubidium- alaun	Cäsium- alaun
bei 0°	3·15 g	2·96 g	2·6 g	0·72 g	0·21 g
„ 15°	5·38 g	5·04 g	5·5 g	1·27 g	0·35 g
„ 100°	—	154·0 g	ca. 110·0 g	140·8 g	22·8 g

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak erzeugt eine gallertartige Fällung von Aluminiumhydroxyd:



In starkem Ammoniak ist Aluminiumhydroxyd infolge von Aluminatbildung merklich löslich:



Je nach der Darstellungsmethode zeigt das gefällte Aluminiumhydroxyd sehr verschiedene Löslichkeit, die erheblich abnimmt beim längeren Stehenlassen oder Erwärmen des feuchten Niederschlags. Man bezeichnet diese Abnahme der Löslichkeit als das Altern des Niederschlags. Mit der Alterung vermindert sich auch die Fähigkeit des Niederschlags, Fremdstoffe zu adsorbieren. Die folgenden Versuche von Willstätter und Kraut²⁾ 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).

Tonerde C: In großer Verdünnung mit Ammoniak gefällt. Beschaffenheit: feinkörnig, pulverig.

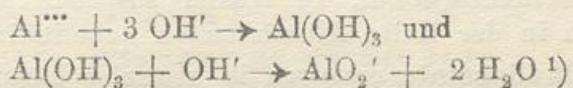
Außer der molekularen Auflösung kann auch eine mehr oder minder haltbare kolloidale Auflösung des Aluminiumhydroxyds erreicht werden, wenn durch chemische Vorgänge dem an sich unlöslichen Aluminiumhydroxyd-Teilchen eine elektrische Ladung übermittelt wird.

Durch Behandeln mit starker Salzsäure möge ein Teilchen, welches aus vielen einfachen Aluminiumhydroxyd-Molekülen 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 kolloidalen Hydroxyde, da sie bei der Adsorption offenbar eine teilweise Entwässerung der Hydroxyde herbeiführen.

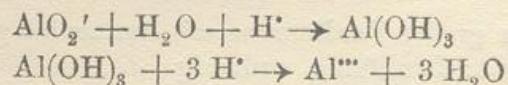
2. Kalium oder Natriumhydroxyd erzeugen dieselbe Fällung wie Ammoniak, die aber im Überschuß des Fällungsmittels vollkommen löslich ist unter Bildung von Alkalialuminat:



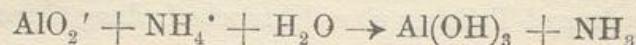
Das Aluminiumhydroxyd verhält sich also hier wie eine Säure.

Versetzt man die Lösung eines Aluminats mit verdünnter Säure, so entsteht zuerst eine Fällung von Aluminiumhydroxyd, die sich bei weiterem Zusatz löst:

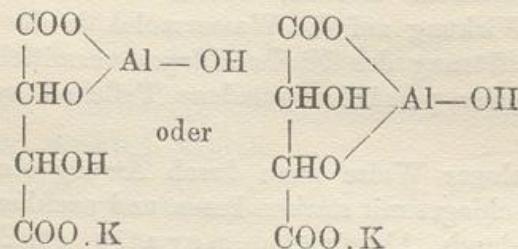
¹⁾ Vgl. Allen und Rogers, Journ. Amer. Ch. Soc. 24, 304 (1900); ferner W. Blum, ibid. 25, 1499 (1913).



Durch Kochen mit NH_4^+ -Ion werden die Aluminate vollständig zersetzt:



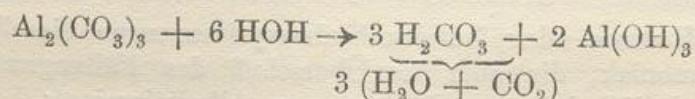
Das Aluminiumhydroxyd löst sich in neutralen weinsauren Alkalien auf, so daß obige Reagentien bei Anwesenheit von Weinsäure keine Fällung erzeugen. Das Aluminium ist alsdann nicht als Aluminiumion in der Lösung zugegen, sondern als ein komplexes negatives Ion, vielleicht von der Zusammensetzung:¹⁾



Wie die Weinsäure verhalten sich viele andere organische Oxyäuren 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:



5. Bariumkarbonat. In Wasser suspendiertes Bariumkarbonat fällt schon in der Kälte Aluminiumion quantitativ als Hydroxyd.

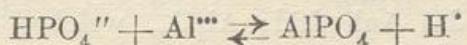
6. Alkaliacetate erzeugen in neutraler Lösung keine Fällung. Beim Kochen der Lösung fällt ein sehr voluminöser Niederschlag von basischem Aluminiumacetat aus. Die Fällung ist jedoch nicht quantitativ.

Läßt man die Lösung erkalten, so löst sich das basische Acetat wieder auf. Die Reaktion ist reversibel und wird durch

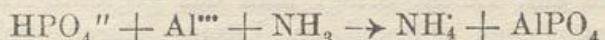
¹⁾ Vgl. Jos. Hanus u. O. Quadrat, Zeitschr. f. anorg. Ch. 63, 314 (1909).

Verdünnen der Lösung und Anwendung höherer Temperatur im Sinne der Fällung begünstigt.

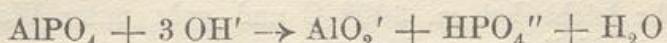
7. Alkaliphosphate (Na_2HPO_4) geben eine gallertartige Fällung von Aluminiumphosphat:



und wenn man bei der Fällung mit Ammoniak neutralisiert:



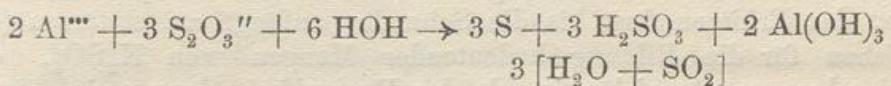
Das Aluminiumphosphat ist löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure (Unterschied von Ca, Sr, Ba, Mg), aber leicht löslich in Laugen unter Bildung von Alumination:



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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) im Überschuß fällt beim Kochen der verdünnten Lösung, bis zum völligen Entweichen des SO_2 , das Aluminium vollständig als Aluminiumhydroxyd:



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.

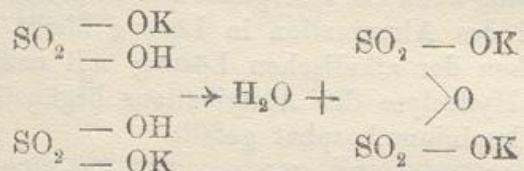
Nachweis des Aluminiums bei Gegenwart von organischen Substanzen, welche die Fällung durch die oben genannten Reagentien verhindern.

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

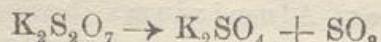
¹⁾ Fr. Goppelsröder, Kapillaranalyse (1901), S. 106.

organische Substanz unter Abscheidung von Kohle zerstört wird. Behandelt man hierauf den Glührückstand mit Salpetersäure¹⁾ und filtriert, so erhält man das Aluminium als Nitrat in Lösung, mit welchem nun obige Reaktionen vorgenommen werden können.

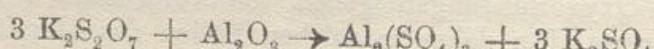
Durch starkes Glühen verliert das Aluminiumhydrat Wasser und geht über in das Anhydrid: Al_2O_3 , welches in Salzsäure und Salpetersäure kaum löslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure, die mit wenig Wasser versetzt ist, löst es sich nach langer Digestion in der Wärme auf. Leicht bringt man das gebrühte 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:



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:



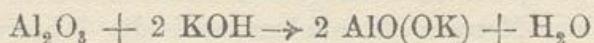
Die entstandene Schmelze enthält nach vollendeter Reaktion das Aluminium als Aluminiumsulfat neben Kaliumsulfat:



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 Porzellangefüße.

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:

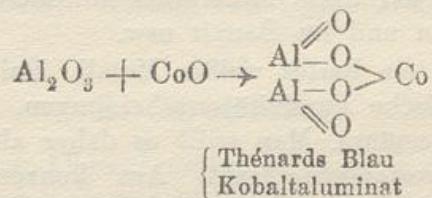


Man nimmt diese Operation in einem Silbertiegel, nicht in einem Platintiegel vor, weil letzterer stark angegriffen wird.

Das in der Natur vorkommende Al_2O_3 (Korund, Rubin, Saphir, Schmigel) 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



liefert. Diese Reaktion führt man am besten aus, indem man ein kleines Stück Filterpapier 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

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 $[(\text{PO}_4)_2(\text{Pb, Cu})_3, (\text{CrO}_4)_2\text{Pb}_3\text{O}]$. 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 Chromsalzlösungen 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 Basenanhidride und bilden die Ionen Cr^{++} und Cr^{+++} . Ferner kennt man das Chromtrioxyd oder Chrom-(6)oxyd: CrO_3 , ein Säureanhidrid, welches mit Alkalien die Chromate von der Formel R_2CrO_4 bildet, und welche in wässriger 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 Chromosalze lassen sich in wässriger Lösung mit Zink und Schwefelsäure zu Chromosalzen reduzieren:



¹⁾ E. H. Riesenfeld, B. 41, 4139 (1908).

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 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ beim Trocknen rasch nach der Gleichung:

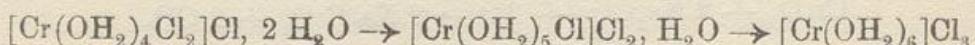


Die Halogensalze, das Phosphat, Karbonat und Acetat sind in trockenem Zustand erhältlich.

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 $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Die folgenden Umwandlungen finden beim Stehen der frisch bereiteten grünen Chloridlösung in der Kälte statt¹⁾:



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

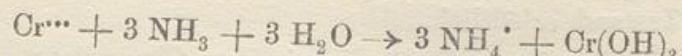
¹⁾ A. Werner und Al. Gubser, B. 34, S. 1579 (1901); Bjerrum, Z. ph. Ch. 59, 336, 581.

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 wässriger Lösung infolge der Hydrolyse sauer reagieren.

Reaktionen auf nassem Wege.

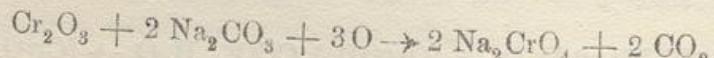
1. Ammoniak (NH_4OH) erzeugt einen graugrünen, gallertartigen Niederschlag von Chromihydroxyd:



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 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, 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.

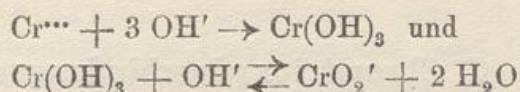
Durch Glühen des Chromhydroxyds erhält man grünes Chromoxyd, das nach starkem Glühen in Säuren unlöslich ist. Um es in Lösung zu bringen, muß es durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen werden, wie bei Aluminium angegeben; oder man schmilzt es mit Natriumkarbonat und etwas Salpeter im Platinriegel, wobei es in leichtlösliches Natriumchromat übergeht:



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 Platinriegel wird letzterer immer etwas angegriffen, so daß sich in der Lösung der Schmelze Platin befindet, welches nach dem

Behandeln mit Salzsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende Lösung als Sulfid ausgefällt und durch Filtration entfernt wird.

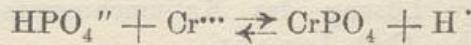
2. Kalium- und Natriumhydroxyd geben dieselbe Fällung wie Ammoniak, nur ist der Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslich unter Bildung von grünem Chromition:



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:



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 Chromsalzlösungen weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung. Es bildet sich ein beständiger Trichromi-hexaacetatkomplex, der als einwertig positives Anion auftritt: $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]^+$. 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 $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]^+$ 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).

6. Natriumthiosulfat im Überschuß fällt beim Kochen der verdünnten Lösung bis zum völligen Entweichen des SO_2 das Chrom fast vollständig als Chromihydroxyd:

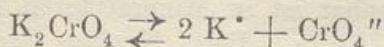


(Unterschied von Eisen).

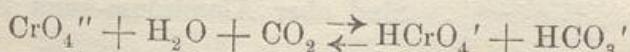
C. Chromtrioxydverbindungen.

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 Chromsesquioxid 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 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

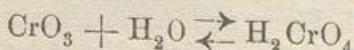
Die wässrige Lösung des Kaliumchromats enthält farblose Kalium- und gelbe $\text{CrO}_4^{\text{-}}$ -Ionen:



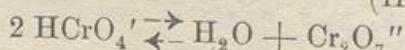
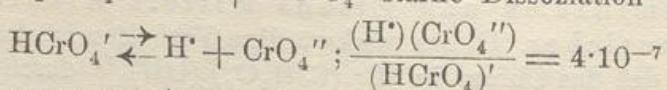
Aber schon beim Einleiten von Kohlendioxyd in die verdünnte Chromatlösung wird sie orange gefärbt, vom selben Farbton, wie eine gleichstarke Lösung von CrO_3 . Die zweite Dissoziationsstufe der Chromsäure ist somit kleiner als die erste Stufe der Kohlensäure:



In sauren Chromatlösungen bestehen die folgenden Gleichgewichte



$\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCrO}_4'$ starke Dissoziation



Saure Chromatlösungen enthalten das Chrom vorwiegend als $\text{HCrO}_4^{\text{-}}$ -Ion. Die geringe Stärke der Chromsäure und ihre Tendenz zur Wasserabspaltung unter Bildung von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{\text{2-}}$ -Ion dürfte mit dem

kleinen Atomvolumen des Chroms (7.65) zusammenhängen, das nur etwa halb so groß ist wie dasjenige des rhombischen Schwefels (15.43).

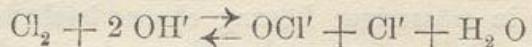
Oxydation von Chromion zum Chromat in alkalischer Lösung.

a) durch Halogene. Versetzt man eine Chromsalzlösung 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.

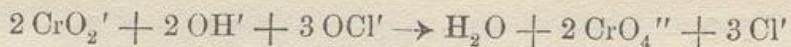


Wie man sieht, verschwinden bei der Oxydation von einem CrO_2 -Ion 4 OH-Ionen unter Wasserbildung. Die Anwesenheit von freiem Alkali ist daher für die Oxydation wesentlich. Es genügt indessen, bei der Oxydation mit Halogen die schwach alkalische Reaktion, die ein Zusatz von überschüssigem Natriumacetat bedingt. In der Kälte verläuft dann freilich die Oxydation sehr langsam, rasch dagegen beim Erwärmen.

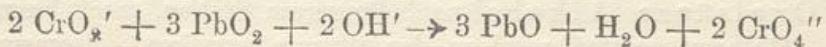
Bei der obigen Oxydation ist Hypochlorit, OCl' , gebildet nach dem Schema:



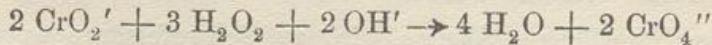
als Zwischenprodukt anzunehmen. Man kann daher die Oxydation auch mit Natriumhypochlorit oder Chlorkalk ausführen:



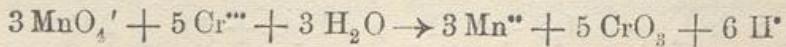
b) durch Bleiperoxyd: Man kocht die alkalische Lösung mit Bleiperoxyd:



c) durch Wasserstoffperoxyd: Die Reaktion verläuft rasch in der Wärme:



d) durch frisch gefälltes Mangandioxyd oder durch Kaliumpermanganat. Die Oxydation verläuft beim Kochen sogar in neutraler und selbst in ganz schwach saurer Lösung:



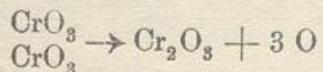
Die Oxydation in saurer Lösung läßt sich durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure und Kaliumchlorat ausführen.

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!

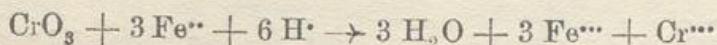
Beim Auflösen im Wasser erhält man eine gelb gefärbte Chromatlösung.

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:

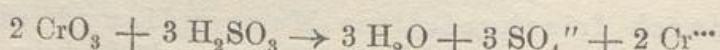


Dieser Zerfall, welcher leicht durch Glühen des Chromtrioxyds eintritt, verläuft in wässriger Lösung ebenso leicht bei Anwesenheit von oxydierbaren Stoffen; so werden Ferrosalze in der Kälte sofort zu Ferrisalzen oxydiert. Dabei muß man einen genügenden Säurezusatz anwenden, um die gebildeten Kationen in Lösung zu halten:

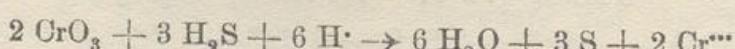


Ebenso werden schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, Oxalsäure, Alkohol nach längerem Stehen, rasch beim Erhitzen. Chlorwasserstoff wird in der Wärme oxydiert. Bromwasserstoff wird von einer konzentrierten Lösung von Chromsäure in Wasser schon in der Kälte oxydiert. Mit dieser Reaktion kann Bromion neben Chlorion erkannt werden.

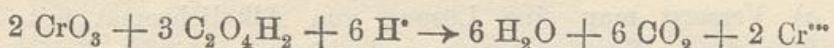
Die schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydiert:



Schwefelwasserstoff wird zu Schwefel oxydiert, der sich ausscheidet und die Lösung trübt:



Die Oxalsäure ($C_2O_4H_2$) wird zu Kohlensäure oxydiert:



Der Jodwasserstoff wird zu Jod oxydiert



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.

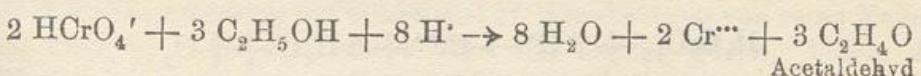
Chlorwasserstoff wird durch Chromsäure zu Chlor oxydiert:



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 Chlordanstellung Kalumbichromat 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:



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 $Cr^{'''}$ und das Metall des Chromats als Chlorid enthält.

Durch Kochen der Chromate mit konzentrierter Schwefelsäure findet Reduktion der Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung statt.

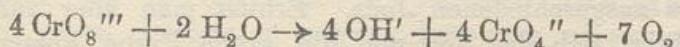
Perchromsäuren.

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 Alkalosalz der Perchromsäure H_3CrO_8 , das in Äther unlöslich ist:



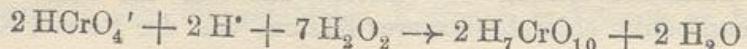
Nach einiger Zeit verschwindet unter Sauerstoffentwicklung die rote Farbe unter Rückbildung des gelben Chromats:



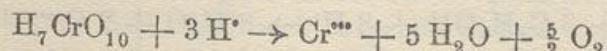
c) Auch noch in Kalumbichromatlösung wird auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd rotes, in Äther unlösliches Perchromat gebildet, das ebenfalls langsam unter Sauerstoffentwicklung und Rückbildung des Bichromats zerfällt.

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:



Sehr bald tritt auch bei dieser Säure Zersetzung ein unter Sauerstoffentwicklung, begleitet aber von einer Reduktion der Chromsäure zu grünem Chromisalz:



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 Perchromsäure-anhydridtriamin 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 stattent geht, so haben wir hierin eine sehr empfindliche Reaktion auf die freie Chromsäure. Wegen der leichten Zersetzungsfähigkeit 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 $\frac{1}{10}$ mg Chromsäure färbt sich die obenauf schwimmende Ätherschicht intensiv blau und bei Gegenwart von $\frac{7}{1000}$ 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 Cazeneuve'sche Reaktion mit Diphenylcarbazid.¹⁾

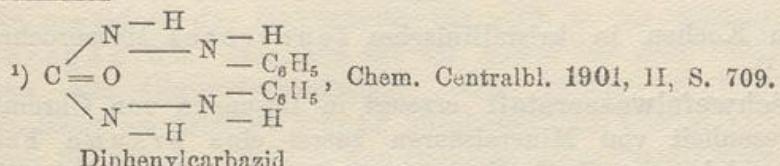
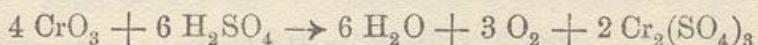
Das Reagens²⁾ bereitet man durch Lösen von 2 g Diphenylcarbazid in 10 g Eisessig und Verdünnen der Lösung mit 90%igem Alkohol auf 200 ccm.

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.

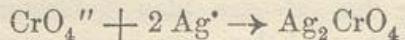
1. Schwefelsäure. Durch verdünnte Schwefelsäure findet höchstens ein Farbenumschlag in Orange statt, keine Gasentwicklung.

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 Chromatsalz reduziert wird:

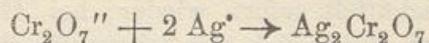


³⁾ Unter gewissen Umständen bildet sich die ockergelbe, sehr zerfließliche Chromschwefelsäure H_2CrSO_4 , deren Kaliumsalz bekannt ist. Journ. f. pr. Ch. 28, S. 371 und Anm. 126, S. 171.

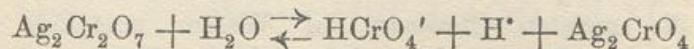
~~2.~~ Silbernitrat erzeugt aus neutralen Chromatlösungen einen braunroten Niederschlag von Silberchromat:



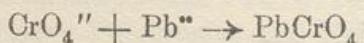
löslich in Ammoniak wegen Komplexbildung des Ag-Ions und Mineralsäuren (Salzsäure verwandelt es in weißes, unlösliches Silberchlorid und Chromsäure), fast unlöslich in Essigsäure. Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Kaliumdichromat Silbernitrat, so entsteht eine rotbraune Fällung von Silberdichromat:



das durch Kochen mit Wasser in Chromsäure und normales Silberchromat zerfällt:

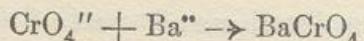


~~3.~~ Bleiacetat erzeugt in neutralen Lösungen von Chromaten und Dichromaten eine gelbe Fällung von Bleichromat, löslich in Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure, fast unlöslich in Ammonacetat, zum Unterschied von PbSO_4 , das unlöslich in Salpetersäure und löslich in Ammonacetat ist.



Bei Anwendung von Bleinitrat ist die Fällung nur auf Zusatz von Natriumacetat vollständig.

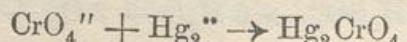
~~4.~~ Bariumchlorid erzeugt in normalen Chromatlösungen eine gelbe Fällung von Bariumchromat:



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:



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.

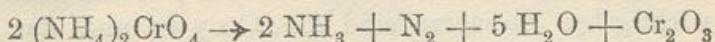
²⁾ $\text{CrO}_4(\text{CrO})_2$.

Einwirkung des H_2S , eine grüne Fällung von Chromohydroxyd gemengt mit Schwefel. Bei Gegenwart von Mineralsäure entsteht eine grüne Lösung, worin Schwefel suspendiert ist:

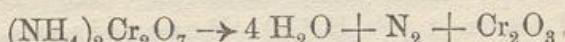
1. $3 CrO_3 + 3 H_2S \rightarrow 3 H_2O + 3 S + Cr_3O_6 \}$ in wässriger
2. $2 Cr_3O_6 + 3 H_2S \rightarrow 3 H_2O + 3 S + 3 Cr_2O_3 \}$ Lösung
3. $2 CrO_3 + 6 HCl + 3 H_2S \rightarrow 6 H_2O + 3 S + 2 CrCl_3 \}$ in saurer Lösung.

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:

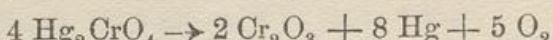


Das Ammoniumdichromat entwickelt nur Wasser und Stickstoff:

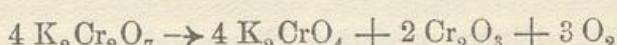


Diese Spaltung verläuft unter Feuererscheinung. Das zurückbleibende Cr_2O_3 ist sehr voluminös und erinnert an grüne Teeblätter; man hat es deshalb teeblättriges Chromoxyd genannt.

Die Quecksilberchromate zerfallen beim Glühen in Chromoxyd, metallisches Quecksilber und Sauerstoff:



Die Dichromate der Alkalien liefern bei starkem Erhitzen normales Chromat, Chromoxyd und Sauerstoff:



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

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: $\text{Fe} | \text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot} = -0.43$; $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot} | \text{Fe}^{\cdot\cdot} = 0.75$.

Vorkommen. Das gediegene Eisen findet sich nur ver einzelt auf der Erde. In manchen Basalten ist es in äußerst feiner Verteilung beobachtet worden. Ferner findet sich das Eisen auf der grönlandischen 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 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), rhombisch, isomorph dem Diaspor und Manganit; Limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); Raseneisenerz ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), 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 [$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] monoklin.

Ein seltenes Vorkommen des Eisens ist der Oxalit $2\text{FeC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, 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 Sur- punt)	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.

Das metallische Eisen des Handels ist stets verunreinigt durch Eisenkarbid, Eisensulfid, Eisenphosphid, Eisensilicid, ähnliche Manganverbindungen und Graphit etc.

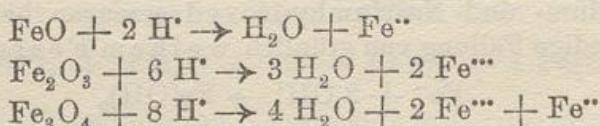
Beim Lösen des käuflichen Eisens in Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) wird Wasserstoff nebst kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen, Schwefelwasserstoff, Phosphor- und Siliciumwasserstoff entwickelt, welch letztere dem Gase einen üblichen Geruch verleihen; es hinterbleibt fast immer ein unlöslicher Rückstand, 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-
Ferrooxyd	Ferrioxyd	oxydul
FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄

Durch anodische Oxydation in stark alkalischer Lösung werden Ferrate von der allgemeinen Formel R₂FeO₄ gebildet, in welchen wir sechswertig positives Eisen anzunehmen haben, welches mit Sauerstoff das zweiwertig negative komplexe Anion FeO₄²⁻ 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:



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.

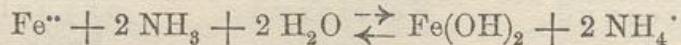
Saure Ferrosalzlösungen sind an der Luft ziemlich beständig. Neutral oder alkalisch gemacht, nehmen sie dagegen begierig den Sauerstoff der Luft auf und gehen rasch in Ferrisalz über.

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.

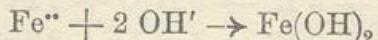
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak erzeugt in neutralen Lösungen eine unvollständige Fällung von grünlich weißem Hydroxyd:



also ganz ähnlich wie bei Magnesium (vgl. S. 81). Die Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ beträgt bei Zimmertemperatur $1 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$. Daher erzeugt Ammoniak in Ferrosalzlösungen, welche genügend Ammoniak-salz 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:



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 Alkali-acetat in der Nähe des Neutralpunktes gehalten (H^+ 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:

$$(\text{Fe}^{++})(\text{S}^{\prime\prime}) = L = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-17}$$

$$\frac{(\text{H}^{\prime\prime})^2(\text{S}^{\prime\prime})}{(\text{H}_2\text{S})} = K = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-22}$$

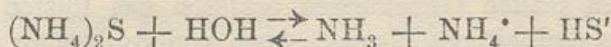
and

Durch Eliminieren von (S'') erhält man

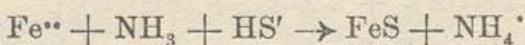
$$(Fe^{++}) = \frac{L(H^+)^2}{K(H_2S)} = \frac{(H^+)^2}{(H_2S)} \cdot 10^5$$

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.

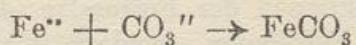
4. Schwefelammonium ist in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten:



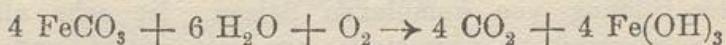
und wirkt daher in der wässrigen Lösung wie HS-Ion in einem Milieu von $(OH^-) = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$ oder $(H^+) = 0 \cdot 6 \cdot 10^{-9}$, sofern Ammoniak und NH_4^+ -Ion in gleichen Mengen vorhanden sind.¹⁾ Schwefelammonium fällt daher Ferroion vollständig als schwarzes Ferrosulfid, leicht löslich in Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. An feuchter Luft wird es bald braun, indem es unter Abscheidung von Schwefel in basisches Ferrisulfat übergeht.



5. Alkalikarbonate fallen weißes Karbonat:

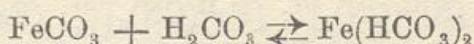


das an der Luft rasch grün, dann braun wird:

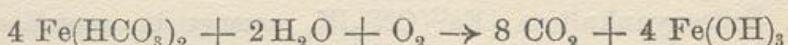


indem es unter Abspaltung von Kohlensäure in Ferrihydroxyd übergeht.

Das Ferrokarbonat ist in Kohlensäure löslich unter Bildung von Ferrihydrokarbonat:



einer Verbindung, die fast in allen Eisensäuerlingen vorkommt; sie wird aber wie das Karbonat durch Luftsauerstoff unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt:

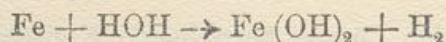


Daher kommt es, daß alle Eisensäuerlinge dort, wo sie mit der Luft in Kontakt kommen, einen braunen Absatz von Ferrihydroxyd ausscheiden und daher auch die oft beobachtete Trübung der zum Versand gefaßten Eisenwässer. Um eine Ausscheidung von Ferri-

¹⁾ Vgl. S. 13.

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:

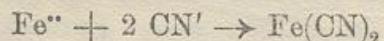


ein Vorgang, der mit Eisenpulver recht rasch von statthen geht. Die Reaktion kann wesentlich beschleunigt werden, wenn außerdem der Luftsauerstoff Zutritt hat und das gelöste Ferroeisen als Ferrihydrat ausfällt:

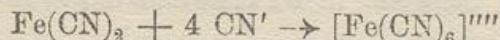


Die obigen beiden Gleichungen erklären das Rosten des Eisens in reinem sauerstoffhaltigen Wasser. Auch von verdünnter Natronlauge wird das Eisen unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Es kann daher auch in alkalischer Lösung bei Zutritt von Sauerstoff rosten, nicht nur in saurer Lösung.

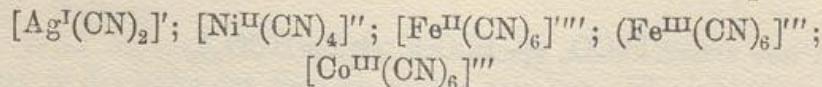
6. Cyankalium erzeugt gelbbraunes Ferrocyanid:



löslich im Überschuß unter Bildung von komplexem Ferrocyanion:

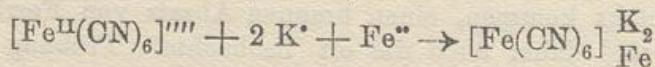


Das entstandene Kaliumferrocyanid, welches schön kristallisiert, ist kein Ferrosalz, sondern ein Kaliumsalz. Es gibt keine der vorerwähnten Reaktionen der Ferrosalze, die wässrige Lösung enthält daher keine Ferroionen, sondern Kalium- und Fe(CN)_6 -Ionen. Die Erscheinung, daß Metallcyanide sich in Alkalicyanid 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:



Von den letzten drei derselben lassen sich auch die freien Säuren darstellen. Ferro- und Ferricyanion sind nun typische Reagentien für die Kationen des Eisens.

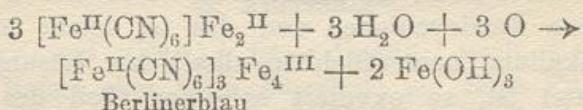
7. Ferrocyanalkalium $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ erzeugt in neutralen oder sauren Ferrosalzlösungen bei völligem Luftabschluß eine weiße Fällung von Ferrokaliumferrocyanid:¹⁾



¹⁾ Vgl. E. Müller und W. D. Treadwell, Journ. f. pr. Ch. [2] 80 (1909), S. 170.

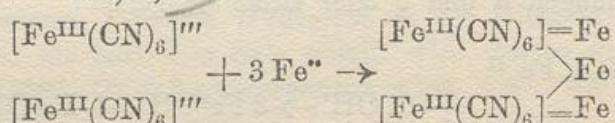
Mit einem großen Überschuß von Ferroion geht mehr davon in den Niederschlag, ohne daß jedoch ein vollständiger Ersatz des Alkalis erzielt wird. Allgemein geht der Ersatz des Alkalis in Alkali-ferrocyanid durch Schwermetallionen um so weiter, je mehr das Alkaliion hydratisiert ist. In Lithiumferrocyanid 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 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ 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 Ferrocyanwasserstoffssäure, z. B.:

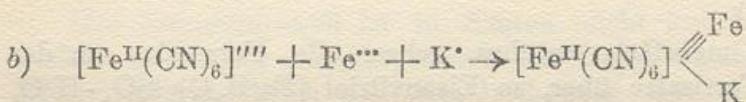
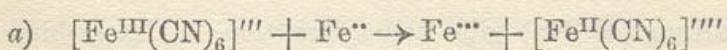


Auch das weiße Ferrokaliumferrocyanid bläut sich an der Luft rasch infolge der Oxydation.

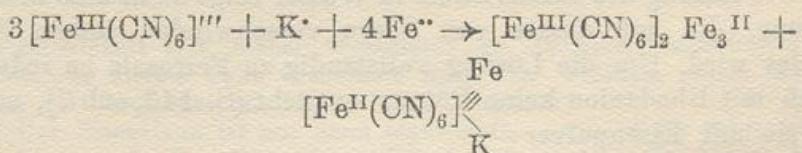
8. Ferricyankalium $[Fe(CN)_6]^{4-}K_3$ erzeugt in neutralen oder sauren Ferrosalzlösungen eine dunkelblaue Fällung, bestehend aus einer Mischung von Ferroferricyanid und Ferrikaliumferrocyanid (Turnbulls Blau):¹⁾



Da aber das Ferricyankalium ein Oxydationsmittel ist, so erhält man das Ferroferricyanid niemals rein, sondern stets vermischt mit Ferrikaliumferrocyanid:

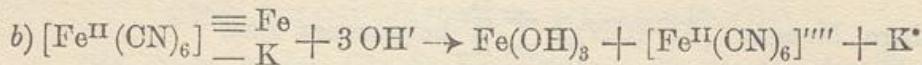
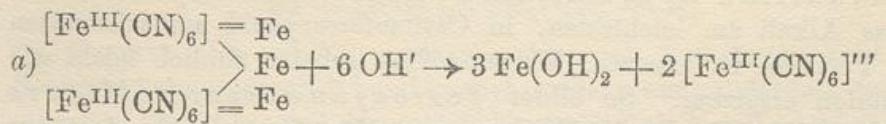


In Summa hat man:

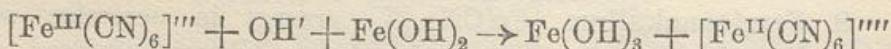


¹⁾ Vgl. Erich Müller, Journ. f. prakt. Ch. 1911 [N. F.], Bd. 84, S. 353.

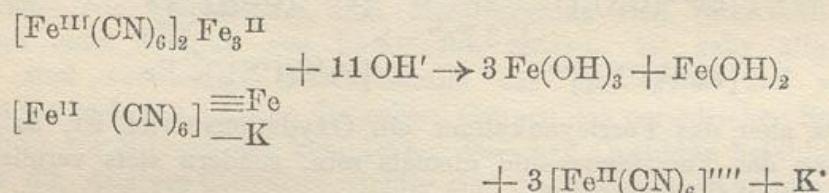
Turnbulls Blau ist in Säuren unlöslich, verhält sich Kali- und Natronlauge gegenüber wie ein Gemisch anderer Ferro- und Ferrisalze, indem zuerst Ferro- und Ferrihydroxyd und die Alkalosalze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure gebildet werden:



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:



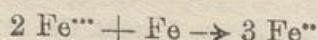
daher reagiert Kali- oder Natronlauge auf Turnbulls Blau im Sinne beider Gleichungen *a* und *b* oder zusammengefaßt:



9. Rhodankalium (KONS) gibt keine Reaktion. (Unterschied von Ferrisalzen.)

Wie schon mehrfach erwähnt, gehen alle Ferrosalze an der Luft leicht in Ferrisalze über, so Eisenvitriol $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 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:



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:



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 Salzsäure¹⁾ und versetzt das Filtrat mit Ferricyankalium; eine abermalige Fällung von Turnbulls Blau zeigt nun Ferrooxyd an.

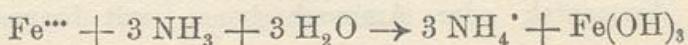
B. Ferrisalze.

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 ($\text{FeCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$) ist orange, der Eisenammoniumalaun ist blaßviolett.²⁾ In wässriger 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 Ferrhydroxyd, unlöslich im Überschuß:



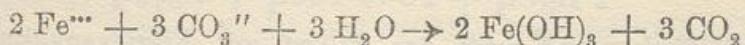
Das Eisenhydroxyd ist in Säuren leicht löslich. Beim Glühen verliert es Wasser und geht über in das Oxyd, welches in verdünnten Säuren schwer löslich ist. Am leichtesten läßt es sich in Lösung bringen durch längeres Behandeln mit konzentrierter Salzsäure, bei mäßiger Wärme.

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.

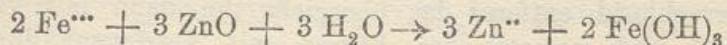
²⁾ Der Eisenalaun ist nur dann blaßviolett, wenn er aus schwefelsäurehaltiger Lösung in der Kälte kristallisiert, aus warmer säurefreier Lösung scheidet er sich mit brauner Farbe aus, weil er mit mehr oder weniger basischem Salz verunreinigt ist.

2. Kalium- und Natriumhydroxyd fallen 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:

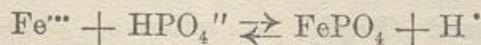


4. Zinkoxyd und Quecksilberoxyd fällen ebenfalls das Eisen als Ferrihydroxyd:

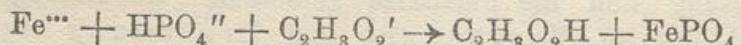


Von dieser Reaktion macht man in der quantitativen Analyse weitgehenden Gebrauch.

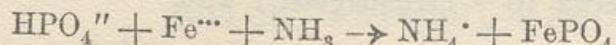
5. Natriumphosphat fällt gelblichweißes Ferriphosphat



Das Ferriphosphat ist in Essigsäure unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren. Die Fällung des Eisens mit Natriumphosphat ist daher nur vollständig bei Anwendung eines Überschusses des Fällungsmittels oder auf Zusatz von Alkaliacetat:



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:



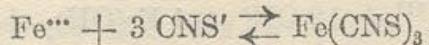
Wird aber überschüssiges Ammoniak und Natriumphosphat dem Ferrisalz zugesetzt, so ist die Fällung des Eisens unvollständig, weil das Ferriphosphat im Überschuss von Natriumphosphat, bei Gegenwart von Ammoniak oder Ammonkarbonat, mit brauner Farbe löslich ist.

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: $[\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]^{\text{I}^+}$; beim Kochen der verdünnten Lösung tritt weitgehende Hydrolyse ein. Das Eisen fällt dabei quantitativ als basisches Acetat in braunen Flocken aus.

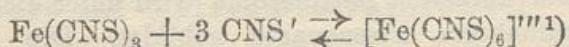
Bei Anwesenheit von organischen Oxysäuren (wie Weinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure usw.) und von mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glyzerin, Erythrit, Mannit, Zuckerarten) entstehen beständige Komplexsalze, die auch beim Kochen und Zusatz von Alkali keine Fällung des Eisens ergeben. Von einem Tartration wird hierbei ein Ferriion gebunden.

7. Rhodankalium (KCNS) erzeugt in Ferrisalzlösungen eine blutrote Färbung:



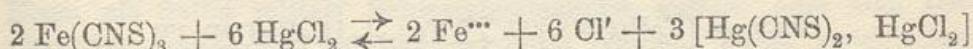
die durch einen Überschuß von Rhodanion verstärkt wird. Beim Schütteln mit Äther geht das $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ mit derselben roten Farbe, die es in Wasser besitzt, in den Äther über. Die Verteilung erfolgt etwa im Konzentrationsverhältnis 7 : 1 zwischen Äther und Wasser.

In starker Rhodankaliumlösung findet eine weitere Komplexbildung statt nach der Gleichung:



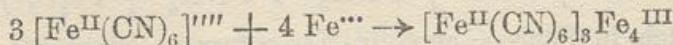
ganz analog dem Ferricyankalium: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$. Das komplexe Salz ist in Äther unlöslich. Es röhrt daher die rote Färbung von der Bildung des $\text{Fe}(\text{CNS})_6$ her.

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 neutrale 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:



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 $\text{FeF}_6^{''''}$, bleibt sie aus.

8. Ferrocyanakalium $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4]$ erzeugt in neutralen oder sauren Ferrisalzlösungen eine intensiv blaue Fällung von Berlinerblau:

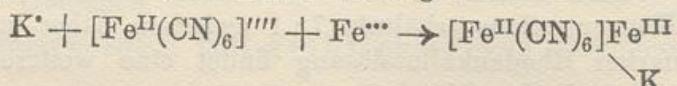


¹⁾ $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]\text{K}_3 + 4 \text{ H}_2\text{O}$. Vgl. Rosenheim, Zeitschr. für anorg. Ch. (1901), Bd. XXVII, 298.

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 Alkalosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure:

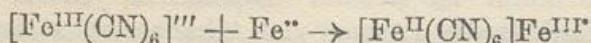


Außer dem unlöslichen Berlinerblau existiert noch ein lösliches Berlinerblau, das erhalten wird, indem man Ferrisalz zu überschüssigem Ferrocyankalium hinzufügt:

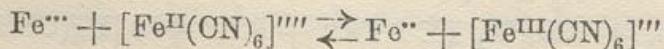


Neben dem normalen Berlinerblau wird unter diesen Umständen reichlich alkalihaltiges Eisencyanid gebildet. Die Ionisation des Alkalis im Niederschlag bedingt dann eine positive Aufladung des letzteren, die zur kolloidalen Zerteilung ausreicht.

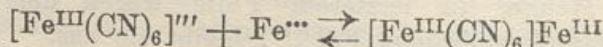
Dasselbe Salz wird ebenfalls erhalten, wenn man ein Ferrosalz zu überschüssigem Ferricyankalium setzt:



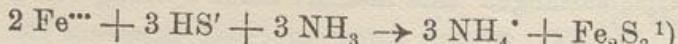
Dieser Körper ist in Wasser kolloidal gelöst und kann durch Zusatz von neutralen Alkalosalzen ausgefällt („ausgesalzt“) werden. Zu diesem Zweck versetzt man die Lösung mit viel Alkalichlorid, -nitrat oder -sulfat, worauf der ausfallende Niederschlag filtriert werden kann. Die tiefblaue Färbung des Berlinerblau und Turnbullsblau ist bedingt durch das Vorkommen von Eisenatomen verschiedener Wertigkeit im Molekül, die miteinander in einem Oxydationsgleichgewicht stehen nach der Gleichung:



9. Ferricyankalium $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ erzeugt in Ferrisalzlösungen keine Fällung, nur eine braune Färbung (Unterschied von Ferrosalzen).



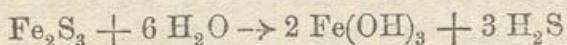
10. Schwefelammonium erzeugt eine schwarze Fällung von Ferrisulfid:



leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

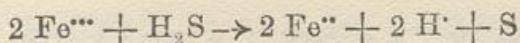
¹⁾ Vgl. H. N. Stokes, Am. Soc. 29, 304 (1907) und V. Rodt, Z. angew. Ch. 21, 422 (1916).

Ferrisulfid wird allmählich in der Kälte, momentan bei 100° durch Wasser hydrolytisch zersetzt:



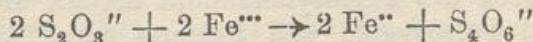
daher färben sich feuchte Niederschläge auf dem Filter nach einigen Stunden braun.

11. Schwefelwasserstoff in saurer Lösung reduziert Ferrisalze zu Ferrosalzen unter Ausscheidung von Schwefel:



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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) färbt neutrale Ferrisalze violettrot, die Farbe verschwindet aber rasch und die Lösung enthält dann Ferrosalz und Natriumtetrathionat:



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.

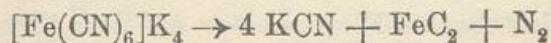
Bei Anwesenheit organischer Substanzen wird das Eisen als Sulfid mittels Schwefelammonium gefällt, oder man zerstört die organischen Substanzen durch Glühen, wobei metallisches Eisen und Kohle erhalten werden. Durch Behandlung des Glühprodukts mit Säuren geht das Eisen in Lösung und wird durch Filtration 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.

a) Zerstörung durch Glühen.

Die Ferrocyanverbindungen zerfallen unter Stickstoffentwicklung in Cyankalium und Eisenkarbid:



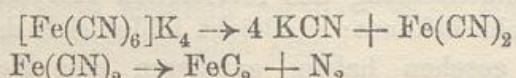
Die Ferricyanverbindungen hinterlassen ebenfalls Cyankalium und Eisenkarbid, entwickeln aber außer Stickstoff noch Dicyan:



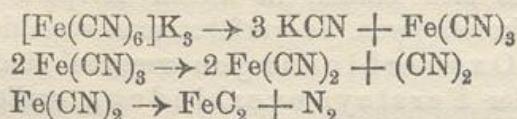
Man behandelt den Glühstückstand zunächst mit Wasser, wodurch das Cyankalium in Lösung geht, unter Hinterlassung des Eisenkarbids, das nach der Filtration mit Salzsäure behandelt wird. Es löst sich unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen und Abscheidung von Kohlenstoff zu Ferrochlorid.

Obige Zersetzung 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:

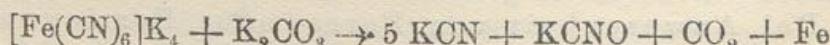


Das Ferricyankalium zerfällt in Cyankalium und das ganz unbeständige Ferricyanid, welches unter Abspaltung von Cyan in Ferrocyanid übergeht, um beim weiteren Erhitzen in Eisenkarbid und Stickstoff zersetzt zu werden:



b) Zerstörung durch Schmelzen mit Pottasche.

Man mischt die Substanz mit der gleichen Menge Pottasche und erhitzt im Porzellantiegel bis zum ruhigen Schmelzen. Hierbei erhält man ein Gemisch von wasserlöslichem Kaliumcyanid und Kaliumcyanat neben metallischem Eisen:

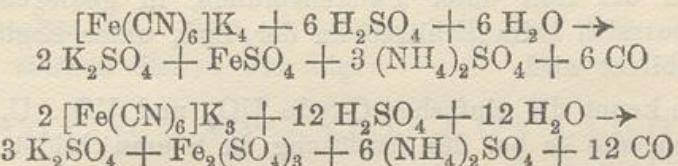


Beim Zusammenschmelzen der feuchten Salze tritt stets Ammoniakgeruch auf.

Man laugt die Schmelze mit Wasser aus und löst das zurückbleibende Eisen in Salzsäure.

c) Zerstörung durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure werden nicht nur die Ferro- und Ferriverbindungen zersetzt, sondern alle komplexen Cyanverbindungen. Hierbei gehen die vorhandenen Metalle in Sulfate, der Stickstoff des Cyans in Ammoniumsulfat über, während der Kohlenstoff des Cyans als Kohlenoxyd entweicht:



Das Abrauchen führt man in einem schräg liegenden Platin-tiegel 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 Zustand, 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; $E_h \text{U}'''/\text{UO}_2 = 0.49$.

Vorkommen: Das wichtigste Vorkommen ist das Uranpecherz U_3O_8 , dem stets Blei, Eisen, Wismut und seltene Erden in Mengen von 20—30% beigegeben sind. Ferner findet sich das Uran in einigen seltenen Mineralien, wie Kupferuranglimmer (Tornbernit) $(\text{UO}_2)_2\text{CuP}_2\text{O}_8 + 8 \text{H}_2\text{O}$, tetragonal; Kalkuranglimmer (Autunit) $(\text{UO}_2)_2\text{CaP}_2\text{O}_8 + 8 \text{H}_2\text{O}$, tetragonal; Uranocirit

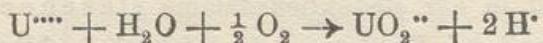
10*

$(\text{UO}_2)_2 \text{BaP}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O}$; Samarskit (ein Niobat von Eisen, Yttrium, Cer und Erbium mit wechselnden Uranmengen), Liebigit $\text{U}(\text{CO}_3)_2, 2\text{CaCO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, Cleveit¹⁾ 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 $2\text{UO}_3 + \text{UO}_2$ oder $(\text{UO}_4)_2\text{U}$. UO_3 erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von Uranylnitrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ als gelbes Pulver. Es ist ein Säureanhdyrid, 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 hygrokopische 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 wässrige Lösung von UCl_4 reagiert infolge von Hydrolyse sauer und enthält die grünen U^{+++} -Ionen, die leicht zu gelben Uranylionen oxydiert werden:



Die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff ist mit derjenigen von Ferrosalzen vergleichbar. Mit Alkalien und Ammoniak bildet U^{+++} -Ion hellgrünes gallertiges Hydroxyd. Ammonsulfid erzeugt infolge weitgehender Hydrolyse ebenfalls Hydroxyd, das in Alkalitartraten unter Komplexbildung löslich ist. Mit HPO_4^{2-} -Ion fällt dagegen $\text{U}(\text{HPO}_4)_2$.

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^{+++} -Ionen nicht an.

¹⁾ Cleveit ist ein Pecherz mit einem Gehalt an Y, Er, Ce und Th, Helium und Argon.

²⁾ Vgl. Vanadin.

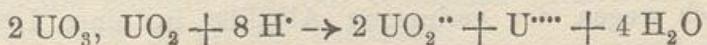
³⁾ Vgl. R. Schwarz, Diss. Zürich, E. T. H. (1919), S. 48.

⁴⁾ A. Rosenheim und H. Loebel, Z. anorg. Ch., 57, 234 (1908).

Beim Auflösen von UO_3 in Säuren bilden sich die wichtigsten Ionen des Urans, die gelben Uranylionen $\text{UO}_2^{..}$, die sechswertiges Uran enthalten:



Das dunkelgrüne $\text{U}_3\text{O}_8 = 2 \text{UO}_3$, UO_2 löst sich bei Luftabschluß in starken Säuren wie folgt:



Oxydationsmittel, wie Chlor, Brom und konzentrierte Salpetersäure führen das grüne $\text{U}^{...}$ -Ion leicht in gelbes Uranylion über:

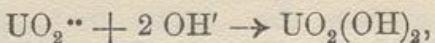


$\text{UO}_2^{..}$ -Ion bildet wie das Kation eines Schwermetalls ein schwerlösliches Sulfid. In alkalischem Milieu zeigt sich sonst der saure Charakter des Ions in der Bildung von Uranaten. Charakteristisch ist die Komplexsalzbildung mit Karbonation.

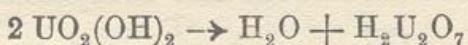
Reaktionen der Uranylverbindungen auf nassem Wege.

1. **Kaliumhydroxyd** fällt amorphes gelbes Kaliumuranat. Die Reaktion verläuft in drei Phasen:

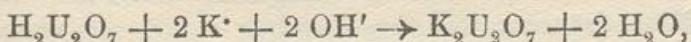
Zunächst entsteht das Uranylhydroxyd:



das sofort Wasser abspaltet und in Diuransäure übergeht:

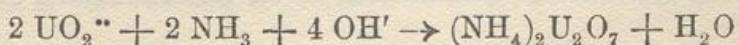


Durch weiteren Zusatz von Kalilauge wird der Niederschlag in Kaliumdiuranat übergeführt:

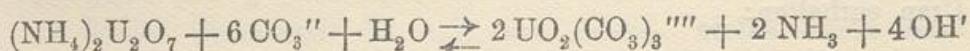


das bei vorsichtiger Neutralisation in der Wärme kristallisiert und sehr leicht filtrierbar erhalten werden kann. Im gallertigen Zustand ist der Niederschlag dagegen sehr schlecht filtrierbar. Dasselbe gilt auch von den der Fällung mit Ammoniak.

2. **Ammoniak** fällt in analoger Weise gelbes Ammoniumdiuranat,



3. Ammoniumkarbonat löst die Alkaliuranate unter Bildung eines komplexen Uranylkarbonates auf; z. B.

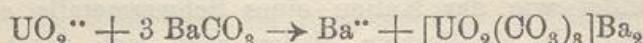


Die Reaktion ist umkehrbar. Ein Überschuß von Lauge fällt das Uran wieder als Alkalidiuranat aus. Durch längeres Kochen entweicht Ammonkarbonat, wobei Ammoniumdiuranat wieder ausfällt.

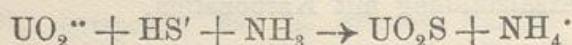
Die Alkaliuranate lösen sich auch in Natriumkarbonat und besser noch wegen der geringeren Alkalität in einer Lösung von Alkalibikarbonat.

Ebenso verhindern Alkalitartrate und Zitate 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 aus¹⁾:



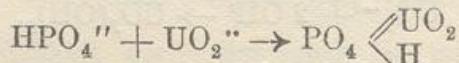
5. Schwefelammonium fällt braunes Uranylsulfid:



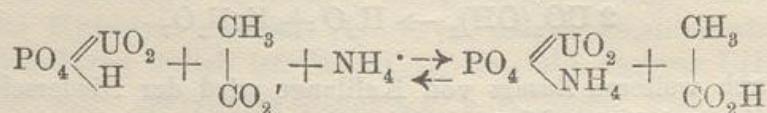
löslich in verdünnten Säuren und in Ammonkarbonat:

Schwefelammonium fällt daher aus Uranylsalzlösungen bei Gegenwart von Ammonkarbonat kein Uranylsulfid.

6. Natriumphosphat fällt gelblichweißes Uranylphosphat:

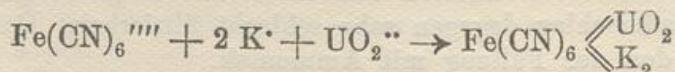


Bei Gegenwart von Ammonacetat fällt Uranylammoniumphosphat:



Beide Niederschläge sind in Essigsäure unlöslich, löslich dagegen in Mineralsäuren.

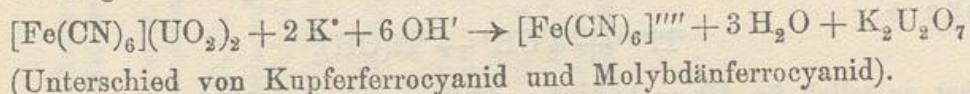
7. Ferrocyankalium $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ erzeugt einen braunen Niederschlag, in sehr verdünnten Lösungen eine braunrote Färbung:



¹⁾ Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist die Abscheidung des Urans nicht quantitativ.

Bei Verwendung eines Überschusses von Uranylsalz nähert sich der Niederschlag der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{UO}_2)_2$, ohne jedoch ganz frei von Kalium zu werden.

Durch Kalilauge wird der braunrote Niederschlag gelb, unter Bildung von Kaliumuranat:



8. Unedle Metalle (Zn, Cd) reduzieren Uranylsalze in saurer Lösung vollständig zu grünem Uranosalz:



Reaktionen auf trockenem Wege.

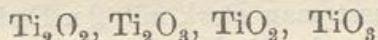
Die Borax- und Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme gelb, in der Reduktionsflamme grün gefärbt.

Titan Ti. At.-Gew. = 47.90.

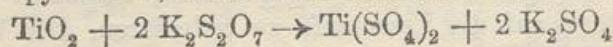
Ordnungszahl 22; Dichte 4.87; Atomvolumen 11; Schmelzpunkt über 1800°C ; Wertigkeit 2, 3 und 4. $E_h \text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^3 = \text{ca.} -0.37$; $E_h \text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^4 = 0.06$.

Vorkommen. Das Titan kommt in der Natur am häufigsten als Titandioxyd vor, und zwar als Rutil (tetragonal), Anatase (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:



Die Oxyde Ti_2O_2 und Ti_2O_3 bilden Salze, welche violett gefärbt sind. Die $\text{Ti}(2)$ salze sind in wässriger Lösung äußerst unbeständig¹⁾; aber auch die $\text{Ti}(3)$ salze oxydieren sich noch sehr rasch an der Luft zu $\text{Ti}(4)$ 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 Titanulfat verwandelt wird:



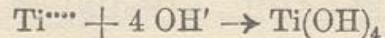
Die Schmelze löst sich langsam in kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser auf.

¹⁾ G. S. Forbes und L. P. Hall, J. Amer. Ch. Soc. 46, 385 (1924).

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Titansulfat oder eine Auflösung von Titanhydrat in Salzsäure.

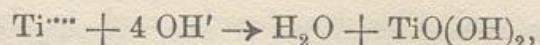
1. Kalilauge fällt in der Kälte weiße, gallertartige Orthotitanäsäure:



fast unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Mineralsäuren.

Geschieht die Fällung durch Kalilauge in der Hitze, so

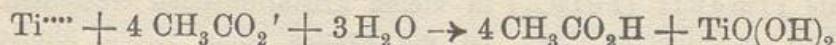
fällt das Titan als Metatitanäsäure, $\text{Ti} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix} \text{OH}$ aus:



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 fallen in der Kälte, wie Kalilauge, in Säuren leicht lösliche Orthotitanäsäure, in der Wärme schwer lösliche Metatitanäsäure:

3. Alkaliacetate fällen bei Siedehitze das Titan quantitativ als Metatitanäsäure:



Wenn eine schwefelsaure oder salzaure 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 Titan quantitativ als Metatitanäsäure 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 Wasser¹⁾ 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 schwefriger 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.

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.

Der Niederschlag enthält: Fe(OH)_3 — Cr(OH)_3 — $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. 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.

Der Niederschlag enthält nun Fe(OH)_3 und Cr(OH)_3 . Prüfung auf Eisen: Man löst eine kleine Probe des Niederschlags in einigen Tropfen Salzsäure, verdünnt mit Wasser und fügt einen Tropfen Ferrrocyan Kalium hinzu; eine dunkelblaue Fällung von Berlinerblau zeigt die Anwesenheit des Eisens an. Prüfung auf Chrom: Man mischt eine zweite Probe des Niederschlags 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.

Lösung.

Der Niederschlag enthält AlO_2^- . Man versetzt tropfenweise mit Salzsäure, wo bei die Lösung, sobald genug Salzsäure hinzugefügt worden ist, sich trübt, indem Aluminiumhydroxyd gefällt wird.



Die Lösung enthält: $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] (\text{NH}_4)_4$. Man säuert mit Salzsäure an und fügt Ferrocyan Kalium hinzu; eine braune Fällung oder Farbung zeigt Uran an.

Prüfung auf Chrom: Man mischt eine zweite Probe des Niederschlags 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 $\text{AlO}_2^- \text{Na}^+$. Man versetzt tropfenweise mit Salzsäure, wo bei die Lösung, sobald genug Salzsäure hinzugefügt worden ist, sich trübt, indem Aluminiumhydroxyd gefällt wird.

Die Lösung enthält $\text{AlO}_2^- \text{Na}^+$. Man versetzt tropfenweise mit Salzsäure, wo bei die Lösung, sobald genug Salzsäure hinzugefügt worden ist, sich trübt, indem Aluminiumhydroxyd gefällt wird.

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.

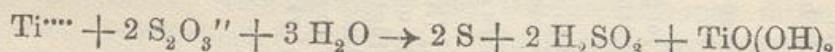
Bei der Abscheidung der Titansäure in der soeben geschilderten Weise beobachtet man am Boden des Gefäßes schillernde Farben, die sehr charakteristisch für Titansäure sind.

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.

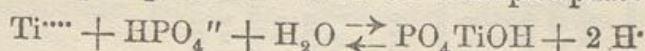
4. Ferrocyanalkalium erzeugt aus schwach sauren Lösungen eine braune Fällung.

5. Tannin erzeugt eine voluminöse, bräunliche Fällung, die bald orangefarben wird.

6. Natriumthiosulfat fällt in der Hitze alles Titan als körnige Metatitansäure:



7. Natriumphosphat fällt basisches Titanphosphat:



löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

8. Wasserstoffperoxyd. Versetzt man eine neutrale oder schwachsäure Lösung von Titansulfat mit Wasserstoffperoxyd, so färbt sie sich orangefarbt, 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.

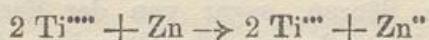
Versetzt man eine Titansulfatlösung mit einem großen Überschuß von Wasserstoffperoxyd und versetzt mit Kalilauge, so entsteht eine Fällung, die sich in einem großen Überschuß von Kalilauge mit gelblicher Farbe löst. Die so erhaltene Lösung bleibt längere Zeit klar, aber nach und nach scheidet sich ein lebhaft gelb gefärbter Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Ti}(\text{OH})_6$ ab.²⁾

¹⁾ Nach A. Lehner lassen sich noch $5/1000 \text{ mg}$ TiO_2 mit Wasserstoffperoxyd nachweisen.

²⁾ A. Classen, B. 21 (1888), S. 371.

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.

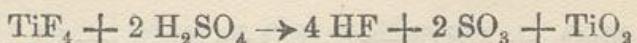
9. **Unedle Metalle** (Zn, Cd, Sn) erzeugen in mineralsaurer Lösung eine **violette** Farbe, herrührend von dreiwertigem Titan, z. B.:



Durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure werden die vierwertigen Titanverbindungen nicht reduziert, wohl aber teilweise durch Hydrosulfit.

10. **Natriumhydrosulfit**. In schwachsaurer Lösung erzeugt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 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):



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; $E_h \text{Mn}/\text{Mn}^{++} = 1.0$.

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. — Marcellin¹⁾

— Manganit $Mn-OH$, rhombisch, isomorph dem Goethit und Diaspor. — Hausmannit (Mn_3O_4), tetragonal. — Mangan-spat ($MnCO_3$), hexagonal, isomorph dem Calcit etc.

Das Mangan ist ein steter Begleiter des Eisens; wir finden es daher in verschiedenen Mengen in fast allen Eisenerzen.

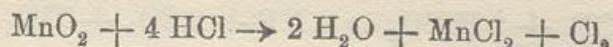
Es ist ein grauweißes Metall, das sich an feuchter Luft oxydiert und von verdünnten Säuren, sogar von der Essigsäure angegriffen wird, entsprechend dem sehr unedlen Charakter des Metalls.

Das Mangan bildet folgende Oxyde:

MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 , $[\text{MnO}_2]$, Mn_2O_5 .

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.



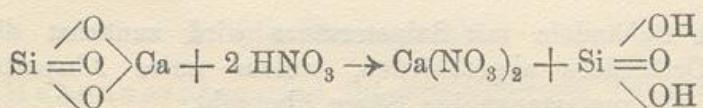
In analoger Weise wird bei der Auflösung von den höheren Manganoxyden in konzentrierter, warmer Schwefelsäure Sauerstoff entwickelt, bis alles Mangan auf die zweiwertige Stufe reduziert, als Manganosulfat vorliegt.

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 $Mn = O$ ungelöst zurückbleibt. Das Mn_3O_4 endlich gibt an die Säure $\frac{2}{3}$ seines Mangans ab und hinterläßt ebenfalls braunes Mangandioxydhydrat.

Es scheidet sich das $Mn = \begin{matrix} / \text{OH} \\ \text{O} \\ \backslash \text{OH} \end{matrix}$ ganz so ab wie Kieselsäure aus einem Silikat auf Zusatz einer starken Säure:

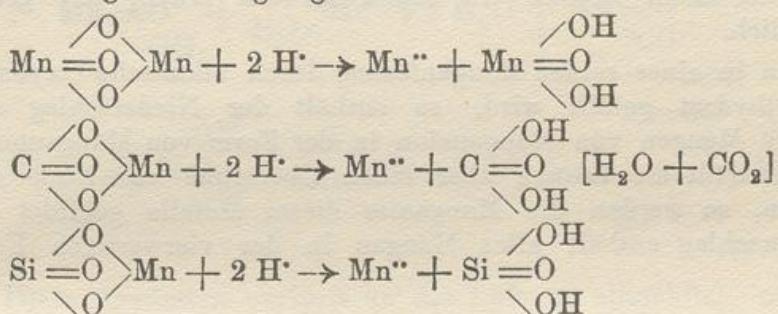
¹⁾ Marcelin ist eine isomorphe Mischung von Braunit und Manganosilikat.



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: $\text{Mn} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Mn}$ aufzufassen, also von ganz analoger Zusammensetzung wie das Manganokarbonat $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Mn}$ und Manganosilikat (Penwittit) $\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Mn} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

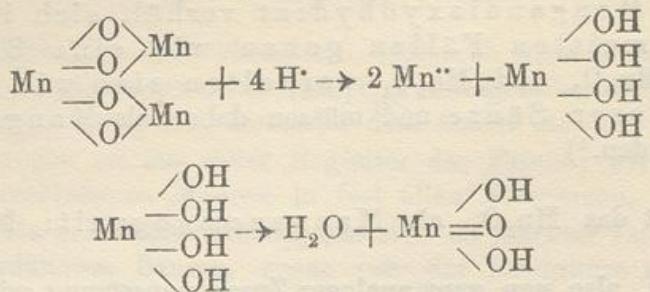
Durch diese Auffassung ist es verständlich, daß Mn_2O_3 an verdünnte Salpetersäure die Hälfte seines Mangans abgibt, unter Abscheidung der manganigen Säure:



Das Mn_3O_4 , welches an Salpetersäure $\frac{2}{3}$ seines Mangans abgibt, muß als Derivat der orthomanganigen Säure $\text{Mn} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ aufgefaßt werden: $\text{Mn} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Mn}$

¹⁾ MnO_2 und Mn_2O_3 können auch die Rolle von Basenanhydriden spielen, indem sie mit Schwefelsäure Sulfate bilden, z. B. $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ (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 Ammoniummanganalau bekannt.

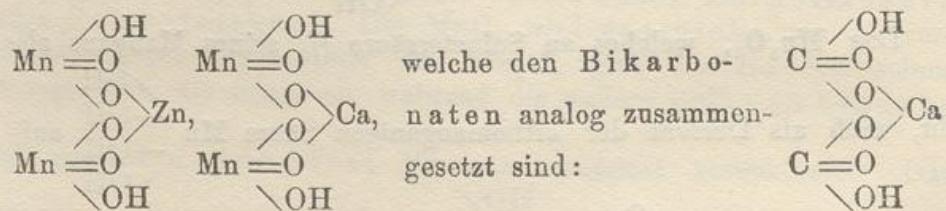
Durch Behandeln mit Salpetersäure wird zunächst die unbeständige Orthosäure abgeschieden, welche unter Abspaltung von Wasser in die metamanganige Säure übergeht:



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 Manganionen 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:



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.

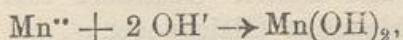
Beim Studium der Manganreaktionen werden wir zunächst die der Manganoverbindungen, dann die der Manganate und Permanganate betrachten.

A. Die Manganosalze.

Die Manganosalze sind im kristallisierten Zustande sowie in Lösungen schwach rosa gefärbt, im wasserfreien Zustande meist weiß; nur das Sulfid ist gefärbt.

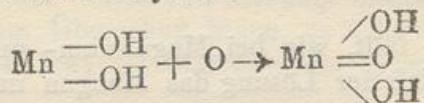
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kali- oder Natronlauge fällt weißes Manganhydroxyd:

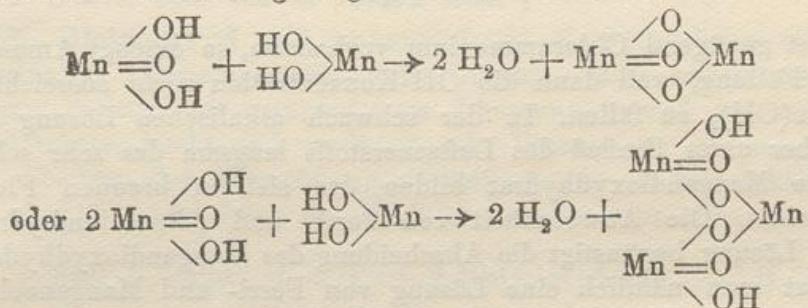


das an der Luft rasch braun wird unter Bildung von Mangano-manganiten.

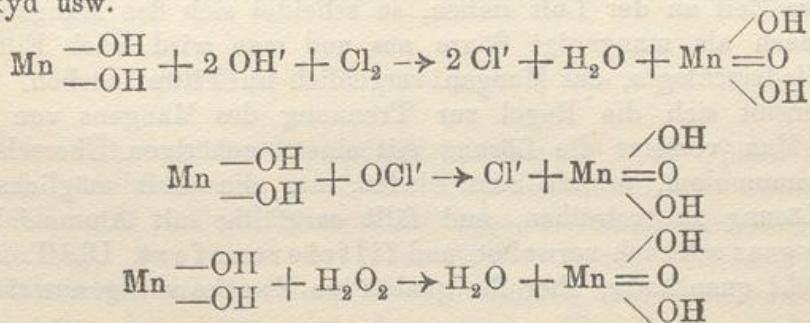
Zunächst wird ein Teil des Manganhydrats durch Luftsauerstoff zu manganiger Säure oxydiert:



welche, da sie mit der Base, Manganhydrat, in Berührung kommt, sofort mit derselben Salzbildung eingeht, unter Erzeugung von Manganiten:



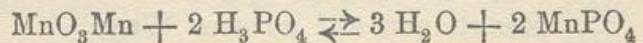
Diese Oxydation verläuft an der Luft nur allmählich, momentan dagegen bei Gegenwart von Chlor, Brom, Hypochloriten, Wasserstoffperoxyd usw.



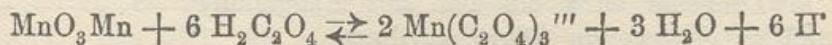
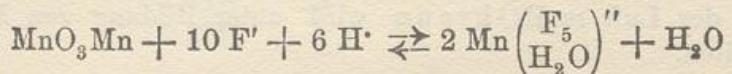
Manganomanganit kann im Sinne von



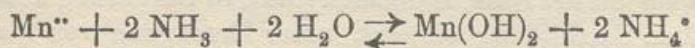
rotes Mangan(3)ion bilden. Der Vorgang wird begünstigt durch solche Anionen, welche zur Bildung komplexer Mangan(3)salze neigen. Besonders leicht löst sich der braune Niederschlag von Manganomanganit beim Erwärmen in starker Phosphorsäure unter Bildung einer violettroten Lösung von Manganiphosphat:



In Flüssäure und starker Oxalsäure löst sich der Manganitniederschlag nach folgenden Gleichungen:

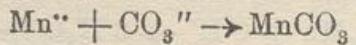


2. Ammoniak fällt, wie bei Magnesium- und Ferrosalzen aus neutraler, ammonsalzfreier Lösung das Mangan nur unvollständig als weißes Hydrat:

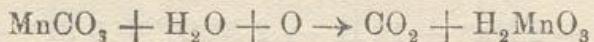


Ist genügend Chlorammonium vorhanden, so erzeugt Ammoniak keine Fällung, weil dann die OH-Konzentration nicht ausreicht, um das $\text{Mn}(\text{OH})_2$ zu fällen. In der schwach alkalischen Lösung kann sich aber unter Einfluß des Luftsauerstoffs langsam das sehr schwerlösliche Mangandioxyhydrat bilden, das sich in braunen Flocken ausscheidet. Die Anwesenheit von Ferri- und Aluminiumhydroxyd in der Lösung begünstigt die Abscheidung des Mangandioxyhydrates. 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 Niederschlags, 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:



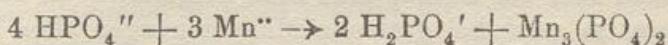
das durch langes Kochen an der Luft zum Teil in manganige Säure übergeht:



4. Ammonkarbonat fällt, auch bei Gegenwart von Ammonsalzen, weißes Karbonat (Unterschied von Magnesium).

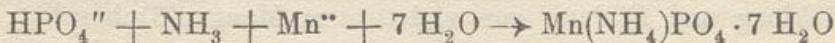
5. Bariumkarbonat erzeugt in der Kälte keine Fällung, wohl aber in der Hitze.

6. Natriumphosphat fällt weißes, tertiäres Manganophosphat:



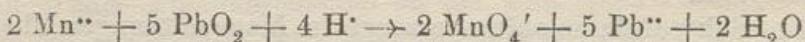
löslich in Mineralsäuren und Essigsäure.

Fügt man zu der siedenden Lösung dieses Niederschlages in Säure Ammoniak im Überschuß hinzu, so scheidet sich Manganammoniumphosphat als blaßrosenrote Schuppen aus:



die in Wasser sehr schwer löslich sind.¹⁾

7. ~~Bleiperoxyd~~ und konzentrierte Salpetersäure (Crum's 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:



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:



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 $\text{Mn}(\text{ONCH}_2)_3$ 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).

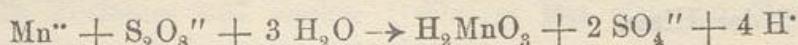
¹⁾ Vgl. C. Brenner, Diss. Zürich 1919.

²⁾ Ann. d. Ch. 198 (1879), S. 362.

8. Natriumwismuthat oxydiert eine verdünnte schwefel- oder salpetersaure Manganosalzlösung schon in der Kälte zu Permanganat:



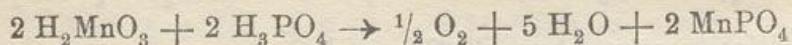
9. Ammoniumpersulfat.¹⁾ Erhitzt man eine schwach schwefel- oder salpetersaure Mangansalzlösung mit Ammoniumpersulfat, so fällt allmählich alles Mangan als manganige Säure aus:



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⁾



Wird diese Oxydation in Gegenwart von starker Phosphorsäure ausgeführt, so löst sich die manganige Säure sofort unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von violettrötem Mangan(3)phosphat:

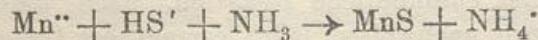


10. Kaliumperjodat in schwach saurer bis neutraler Lösung oxydiert Manganosalze in der Wärme zu Permanganat, die Flüssigkeit wird violettröt:



In alkalischer Lösung entsteht hydratisches Mangandioxyd und Manganojodat.

11. Schwefelammonium erzeugt in Manganslösungen fleischfarbiges, wasserhaltiges Mangansulfid:



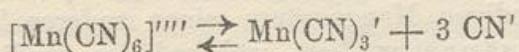
Durch Kochen mit einem großen Überschuß von Ammonsulfid und Ammoniak, bei Abwesenheit von Ammonsalzen, wird es in wasserärmeres grünes Mangansulfid verwandelt.

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: $[\text{Mn}(\text{CN})_3]\text{K}$, der sich in noch mehr Cyankalium, unter Bildung von $[\text{Mn}(\text{CN})_6]\text{K}_4$, zu einer gelben Flüssigkeit löst. Dieses Salz ist sehr unbeständig; es kann

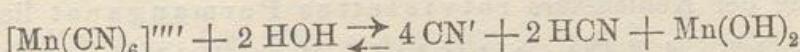
¹⁾ Vgl. M. Marshall, Z. f. anal. Ch. 43 (1904), S. 418 und 655.

²⁾ H. Lührig (Ch. Ztg. 1914, S. 781) benutzt diese Reaktion, um geringe Manganmengen in Quellwässern zu bestimmen. Vgl. auch Ch. Ztg. 1913, S. 357, und Z. f. analyt. Ch. 1914, S. 591.

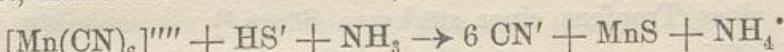
nur bei Gegenwart von viel Cyankalium existieren. Verdünnt man die gelbe Lösung mit Wasser, so scheidet sich das grüne Salz wieder ab:



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:



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:

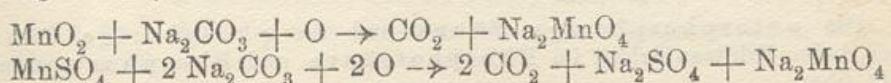


Diese Reaktion bietet ein bequemes Mittel, um Mangan von Nickel zu trennen, indem das Kaliumnickelocyanid beim Kochen der verdünnten Lösung mit Schwefelammonium kein Nickelsulfid abscheidet.

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



Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich, indem Bruchteile eines Milligramms einer Manganverbindung leicht die grüne Schmelze geben.

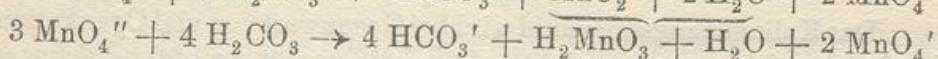
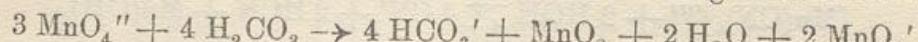
Durch Glühen an der Luft gehen sämtliche Manganoxyde in Mn_3O_4 über.

B. Mangansäure und Permangansäure.

Die freie Mangansäure ist nicht in reinem Zustand erhalten worden. Sucht man sie aus der grünen Schmelze des Alkalimanganats

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.

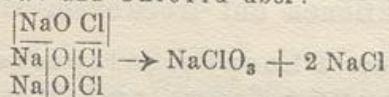
Diese Umwandlung geht so leicht vor sich, daß die grüne Manganatlösung durch bloßes Stehen an der Luft infolge der Einwirkung der Kohlensäure rotviolettes Permanganat liefert:



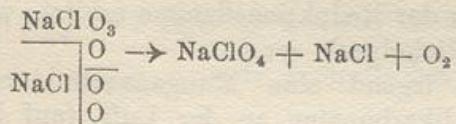
Viel schneller vollzieht sich jedoch die Umwandlung durch Zusatz eines Tropfens einer stärkeren Säure.¹⁾

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:

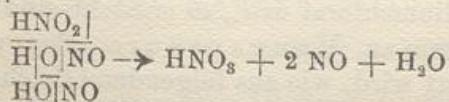
Die Hypochlorite gehen beim Eindampfen der wässerigen Lösung zur Trockene in Chlorat und Chlorid über:



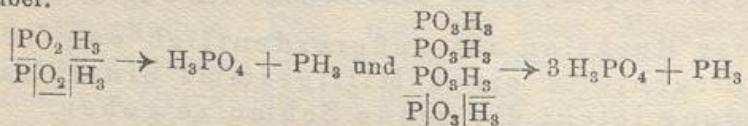
Beim Schmelzen des entstandenen Chlorats erhält man Perchlorat und Chlorid:



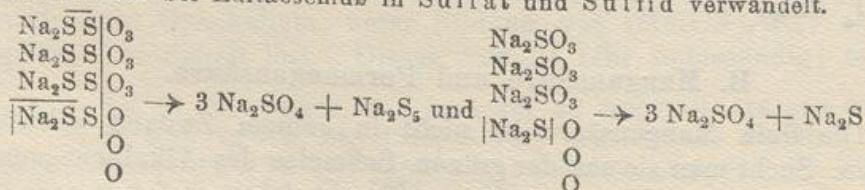
Die salpetrige Säure geht in wässriger Lösung über in Salpetersäure und Stickoxyd:



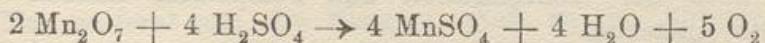
Die unterphosphorige Säure und die phosphorige Säure gehen beim Erhitzen leicht in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff über.



Ebenso werden die Alkalithiosulfate und die Alkalisulfite durch Glühen bei Luftabschluß in Sulfat und Sulfid verwandelt.



Die Permangansäure HMnO_4 , obgleich viel beständiger als die Mangansäure, ist nur in wässriger 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:



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.

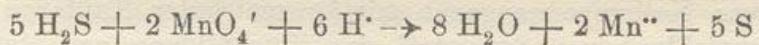
Beispiele zur Oxydation in saurer Lösung. In der Einleitung führten wir die Oxydation von Ferrosalzen mittels Kaliumpermanganat an; wir wollen hier noch einige andere wichtige Fälle erwähnen.

Die Wasserstoffverbindungen der negativen Elemente werden fast alle leicht durch Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Chlorwasserstoff in der Wärme, Brom- und Jodwasserstoff schon in der Kälte:

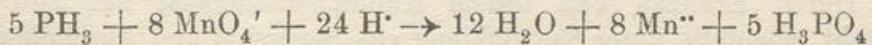


Ganz analog wird Brom- und Jodwasserstoff in saurer Lösung in der Kälte oxydiert.

Schwefelwasserstoff wird in der Kälte unter Abscheidung von Schwefel oxydiert:

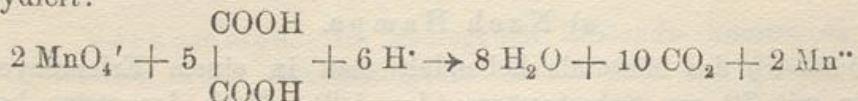


Die Wasserstoffverbindungen des Phosphors, ArSENS und Antimons werden zu den entsprechenden Säuren oxydiert, z. B.:



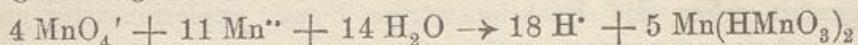
Die schweflige Säure entfärbt saure Permanganatlösung, indem Schwefel- und Dithionsäure je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengen entstehen. In der Kälte bildet sich mehr Dithionat, in der Wärme mehr Sulfat.

Oxalsäure wird in der Wärme vollständig zu Kohlensäure oxydiert:



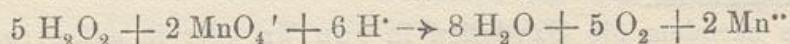
Auch von Weinsäure, Zitronensäure und vielen anderen organischen Säuren wird Permangansäure leicht reduziert.

Bei allen oben erwähnten Reaktionen muß ein großer Überschüß an Säure vorhanden sein, sonst trübt sich die Lösung, indem braunes Manganomanganit entsteht:

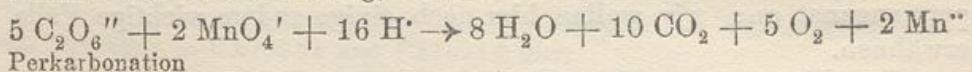


Je nach der Konzentration und Temperatur können andere Manganite entstehen.

Wasserstoffsperoxyd wird von Permangansäure in der Weise oxydiert, daß der Wasserstoff des Superoxyds zu Wasser verbrennt, während der Sauerstoff gasförmig entweicht:



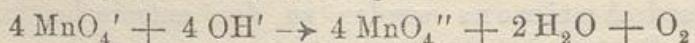
Alkali- und Erdalkalisperoxyde sowie die Salze der Perkohlensäure reagieren in saurer Lösung mit Permanganat wie freies Wasserstoffsperoxyd, sie reduzieren Permanganat sofort unter Sauerstoffentwicklung, z. B.:



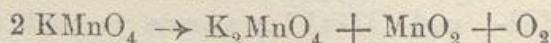
Die der Perkohlensäure analoge Perschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ entfärbt Permanganatlösungen nicht.

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:



Durch Erhitzen von festem Kaliumpermanganat auf 240°C entsteht, ebenfalls unter Entwicklung von Sauerstoff und Abscheidung von Braunstein, Kaliummanganat:

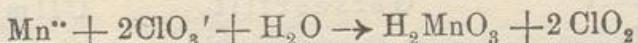


Nachweis von Spuren von Mangan in metallischem Eisen, Nickel und Kobalt.

a) Nach Hämpe.

0.5—1 g des Materials behandelt man in einem Erlenmeyer-Kolben mit 70 ccm Salpetersäure ($d = 1.2$). Nach der ersten hef-

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.



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 Ammoniumpersulfat 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 Manganmengen 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; $E_h\text{Ni}/\text{Ni}^{\text{II}} = -0.22$.

Vorkommen. Im gediegenen Zustande kommt es nur in Meteoriten vor. Am häufigsten findet sich das Nickel in Ver-

bindung mit Schwefel, Arsen und Antimon in regulär und hexagonal kristallisierenden Mineralien, wovon die folgenden die wichtigsten sind:

A. Regulär (tetraedrisch pentagondodekaedrisch).

Chloantit oder Weißnickelkies	Gersdorffit oder Arseniknickelkies	Ullmannit oder Antimonnickelglanz
NiAs_2	NiAsS	NiSbS

B. Hexagonal (hemimorph, rhomboedrisch).

Nickelin oder Arseniknickel	Breithauptit oder Antimonnickel	Millerit 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 Numait ($\text{SiO}_4(\text{NiMg})\text{H} + \text{aq}$), ein bei Noumea auf Neu-Kaledonien vorkommendes Mineral, das zur Darstellung von reinem Nickel dient. Schließlich sei der Annabergit (Nickelblüte ($\text{AsO}_4)_2\text{Ni}_3$, $8\text{H}_2\text{O}$), isomorph dem Erythrin, genannt. Das metallische Nickel besitzt eine silberweiße Farbe und ist in Salz- und Schwefelsäure schwer, in Salpetersäure dagegen leicht löslich.

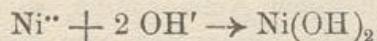
Das NiO ist ein ausgesprochenes Basenanhydrid, das mit Säuren das zweiwertige Ni^{++} -Ion bildet. Ni_2O_3 dagegen verhält sich wie eine feste Lösung von NiO in NiO_2 . Die aus alkalischer Lösung durch Oxydation erhältlichen schwarzen Nickeloxydhydrate zeigen dementsprechend je nach der Darstellungsmethode wechselnde Zusammensetzung. Niederschläge von der Formel NiO_2, aq zersetzen sich rasch unter Sauerstoffabgabe, wobei sie sich der Zusammensetzung $\text{Ni}_2\text{O}_3, \text{aq}$ 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.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kaliumhydroxyd** fällt **apfelgrünes Nickelohydroxyd**:

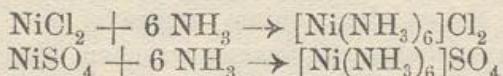


unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Säuren.

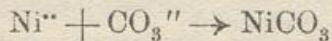
2. **Ammoniak** fällt in neutralen, ammonsalzfreien Lösungen **grünes basisches Salz** von wechselnder Zusammensetzung, löslich mit blauer Farbe im Überschuß von Ammoniak unter Bildung von **komplexen Nickelammoniaksalzen** mit dem Kation $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{++}$.

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**:



3. **Kalium- und Natriumkarbonat** fällen **apfelgrünes Nickelkarbonat**:

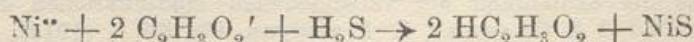


4. **Ammonkarbonat** verhält sich ähnlich, nur ist der entstehende Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels, unter Bildung von **Nickelammoniakkarbonat**, löslich.

5. **Natriumhypochlorit** fällt bei Gegenwart von Alkalien alles Nickel als **braunschwarzes Nickeloxydhydrat**, dessen Zusammensetzung zwischen $\text{Ni}(\text{OH})_3$ und $\text{Ni}(\text{OH})_4$ 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 zersetzen 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.

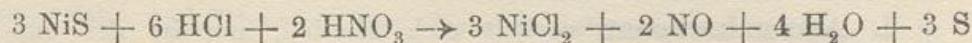
7. **Schwefelwasserstoff** fällt aus Lösungen, die Mineraläsäure oder viel Essigsäure enthalten, kein Nickel, dagegen wird aus schwach essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Alkaliacetat alles Nickel als **schwarzes Sulfid** gefällt:



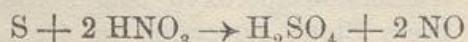
Aus der schwach essigsauren Lösung gefällt, erhält man das Nickelsulfid flockig und gut filtrierbar. Fällt man dagegen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark ammoniakalischer Lösung oder mit viel überschüssigem Ammonsulfid, so entsteht das Nickelsulfid leicht in kolloidaler Suspension von tief 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 verweise 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.

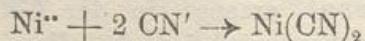
Das Nickelsulfid ist in verdünnten Mineralsäuren sehr schwer löslich,¹⁾ leicht dagegen in starker Salpetersäure und in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel:



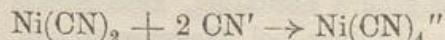
Der Schwefel scheidet sich hiebei meist als schwarze Haut aus. Es röhrt dies daher, daß derselbe infolge der Reaktionswärme schmilzt, kleine Mengen des schwarzen Sulfids umhüllt und so vor der Wirkung der Säure schützt. Durch längere Einwirkung des Königswassers wird alles Sulfid gelöst und der Schwefel bleibt in Form gelber Tröpfchen zurück, die nach und nach zu Schwefelsäure oxydiert werden und in Lösung gehen:



8. Cyankalium erzeugt eine hellgrüne Fällung von Nickelocyanid:



leicht löslich im Überschuß unter Bildung eines Nickelcyan(4)komplexes, welcher das Anion einer sehr schwachen Säure darstellt:

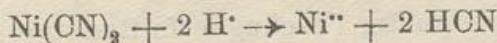


¹⁾ Über die Löslichkeit der verschiedenen Modifikationen des Nickelsulfids, vgl. Thiel & Gessner, Z. f. anorgan. Ch. 86, 1 (1914).

Dieses Salz ist durch verdünnte Mineralsäuren leicht zersetzbbar unter Entwicklung von Blausäure und Abscheidung von Nickelocyanid:



Das ausfallende $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 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:



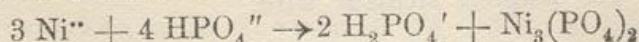
Das Kaliumnickelocyanid wird durch Schwefelammonium nicht zersetzt (Unterschied von Mangan und Zink), dagegen leicht durch Chlor, Brom und Hypochlorite, wobei das Cyanion zu Halogencyan, XCN , und das Nickel zu schwarzem Oxydhydrat oxydiert wird.

Fügt man daher zu einer Lösung von Kaliumnickelocyanid Natronlauge und leitet Chlor ein, so entsteht Nickelchlorid, das sich mit der Natronlauge zu Nickelhydroxyd umsetzt, und letzteres geht durch weitere Einwirkung von Chlor oder Brom in schwarzes, voluminoses Nickelhydroxyd 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 Nickelchlorid, worauf Natron und Chlor die Bildung des schwarzen Nickelhydroxyds 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 doppelnormaler Natronlauge und leitet Chlor in der Kälte ein. Unter diesen Umständen entsteht der Niederschlag von schwarzem Oxydhydrat nach 1—2 Minuten sicher.

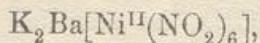
Bromwasser wirkt ähnlich wie Chlor, doch ist das Einleiten von Chlorgas entschieden vorzuziehen.

9. Natriumphosphat fällt apfelgrünes Nickelphosphat:



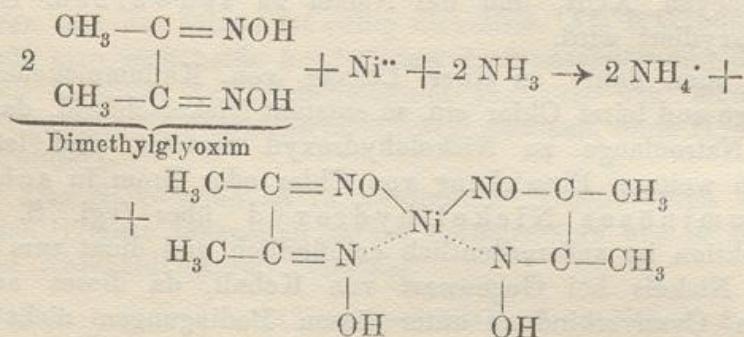
leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

10. Kaliumnitrit erzeugt in verdünnten Nickellösungen keine Fällung (Unterschied von Kobalt). In sehr konzentrierter Lösung entsteht ein bräunlich roter Niederschlag von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 4 KNO_3 . Bei Gegenwart von Erdalkalikalzien fällt gelbes, kristallinisches Komplexsalz, z. B.



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.

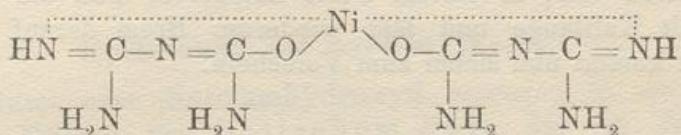
Nach V. Fortini (Ch. Ztg. 1912, S. 1461, und Chem. Central-Bl. 1913, S. 463) weist man Nickel in Legierungen nach, indem man das entfettete Metall an einer Stelle mit der oxydierenden Lötrohrflamme erhitzt und nach dem Erkalten mit einem Tropfen Dimethylglyoximlösung (0.5 g Dimethylglyoxim + 5 ccm 98%igem Alkohol + 5 ccm konz. NH₃) 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.

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. Grossmann¹⁾ 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.

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.

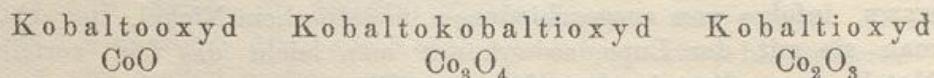
Ordnungszahl 27; Dichte 8.83; Atomvolumen 6.68; Schmelzpunkt 1478° ; Wertigkeit 2 und 3; $E_h \text{Co}/\text{Co}'' = -0.32$.

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.

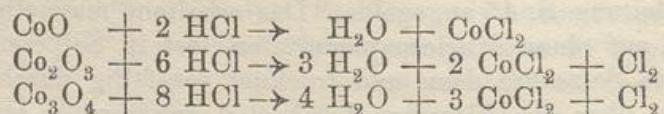
Die wichtigsten Erze sind: Smaltn oder Speiskobalt $[(\text{CoNiFe})\text{As}_3]$, rhombisch; Kobaltn oder Kobaltglanz $[(\text{Co, Fe})(\text{As, S})]$, regulär; Skutterudit oder Tesseralkies $[\text{CoAs}_3]$, regulär; Erythrin oder Kobaltblüte $[(\text{AsO}_4)_2\text{Co}_3, 8 \text{H}_2\text{O}]$, monoklin, isomorph dem Vivianit $[(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_3, 8 \text{H}_2\text{O}]$ und dem Annabergit (Nickelblüte) $[(\text{AsO}_4)_2\text{Ni}_3, 8 \text{H}_2\text{O}]$.

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:



Durch Lösen dieser Oxyde in Säuren erhält man stets Salze, welche sich vom Kobaltooxyd ableiten und daher zweiwertiges Kobalt enthalten:



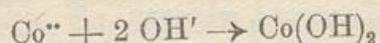
Einfache Kobaltisalze sind nicht bekannt; es existieren aber sehr viele komplexe Salze, die dreiwertiges Kobalt enthalten, so z. B. das Kobaltikaliumnitrit, Kobaltikaliumcyanid, Kobalti-

kaliumoxalat¹⁾ und die zahlreichen Kobaltiammoniak-salze.

Die Kobaltoverbindungen sind in kristallisiertem Zustande sowie in wässriger Lösung rot, in wasserfreiem Zustande blau, gelb oder grün, in wässriger Lösung bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure blau gefärbt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Mangans und Nickels ähnlich.

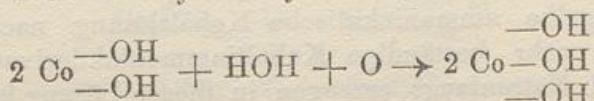
Reaktionen auf nassem Wege.

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:



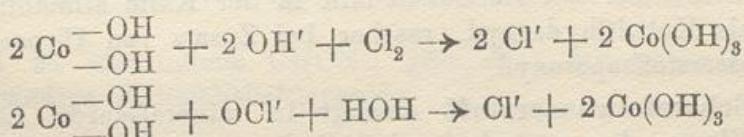
Bei Anwendung von mäßig konzentrierter Kalilauge entsteht oft in der Kälte sofort die rosenrote Fällung des Hydroxyds, manchmal erst nach einem Stehen. Die Schnelligkeit der Reaktion hängt ganz von der Konzentration der Lauge ab.

An der Luft färbt sich das Kobaltohydroxyd allmählich braun, indem es in Kobaltihydroxyd übergeht:



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:



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.

Bemerkung.

Das $\text{Co}(\text{OH})_2$ verhält sich unter Umständen wie eine schwache Säure. Versetzt man nämlich eine Kobaltlösung 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 schmutzige amoniakalische Kobaltlösung nach und nach rötlich, indem sehr beständige Kobaltammoniakderivate entstehen.

Kali- und Natronlauge erzeugen in dieser Lösung keine Fällung (Unterschied von Nickel).

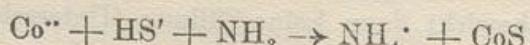
3. Alkalikarbonate erzeugen einen rötlichen Niederschlag von basischem Salz von wechselnder Zusammensetzung.

4. Ammoniumkarbonat fällt röthliches, 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 Kobalthydroxyd, 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.

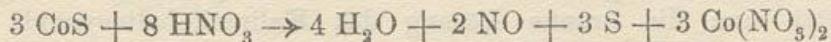
7. Schwefelammonium fällt schwarzes Kobaltsulfid,



¹⁾ Ed. Donath, Zeitschr. f. anal. Ch. 40, S. 137 (1901).

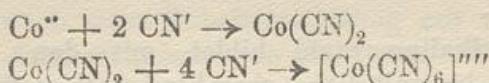
²⁾ Aus saurer Lösung fällt Ammoniak kein basisches Salz.

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:

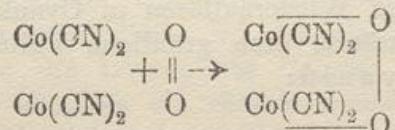


Durch längere Einwirkung von starker Salpetersäure geht allmählich aller Schwefel in Lösung.

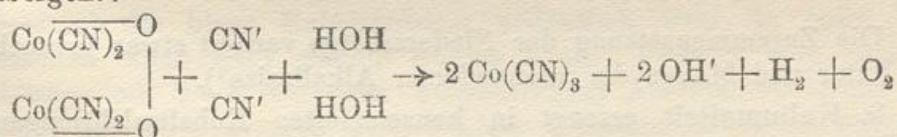
8. Cyankalium erzeugt in neutraler Lösung eine rotbraune Fällung, welche sich im Überschuß in der Kälte mit brauner Farbe, unter Bildung von Kaliumkobaltocyanid, löst:



Erwärmst 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 Manchot¹⁾ verläuft die Oxydation des Kobalto- zu Kobaltocyanid wie folgt: Zunächst wird das Kobaltocyanid durch den Luftsauerstoff in ein „Moloxyd“ übergeführt:

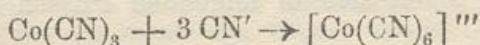


welches bei Gegenwart von KCN und Wasser in Kobaltocyanid übergeht:

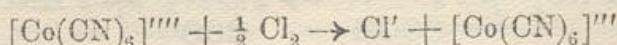


wobei ein Teil des freigesetzten Wasserstoffes in H_2O_2 verwandelt wird.

Das so entstandene $\text{Co}(\text{CN})_3$ gibt dann mit mehr CN' das sehr beständige Kaliumkobaltocyanid:



Sofort findet diese Oxydation statt durch Chlor, Brom, Hypochlorite etc.



¹⁾ Z. f. anorgan. Ch. 1901, Bd. 27, S. 397.

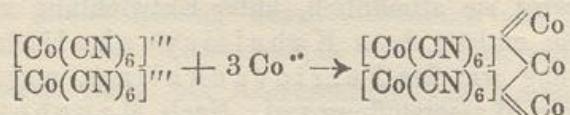
Durch überschüssiges Chlor, Brom usw. erleidet das Kobaltisalz keine weitere Zersetzung (Unterschied von Nickel).

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:



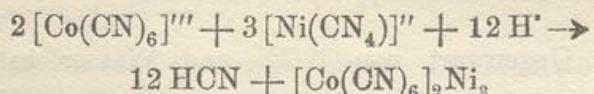
während das Kaliumkobalticyanid durch Salzsäure nicht zersetzt wird.

Das Kobaltikaliumcyanid bildet mit den meisten Schwermetallen schwer- bis unlösliche, charakteristisch gefärbte Salze. So erzeugt es mit Kobalsalzen **rosenrotes Kobaltokobalticyanid**:



und mit Nickelsalzen **grünliches Nickelokobalticyanid**.

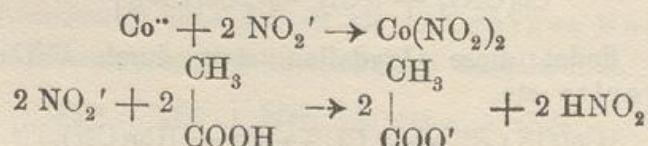
Enthält daher eine Kobalsalzlösung noch Nickel, so gibt sie nach dem Fällen und Wiederauflösen in Cyankalium und Kochen, auf Zusatz von Salzsäure, eine grünliche Fällung von **Kaliumnickelokobalticyanid**:



Die Zusammensetzung der Niederschläge variiert etwas je nach der Natur und Menge der vorhandenen Alkalosalze¹⁾.

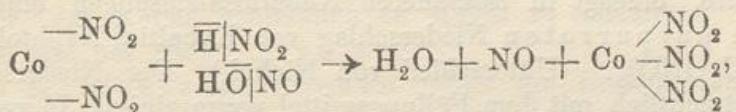
9. Kaliumnitrit erzeugt in konzentrierten Kobalsalzlösungen auf Zusatz von Essigsäure sofort eine gelbe, kristallinische Fällung von **Kaliumkobaltinitrit**, das sogenannte **Fischersche Salz**. Ist die Lösung verdünnt, so entsteht die Fällung erst nach längerem Stehen, rascher durch Kratzen der Gefäßwände.

Der Vorgang spielt sich in folgenden Phasen ab:

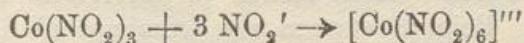


¹⁾ Vgl. Diss. J. U. Kubli, ETH (1925).

Die freie salpetrige Säure oxydiert das Kobaltonitrit zu Kobaltnitrit:

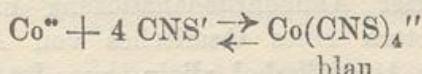


welches sich mit noch mehr Kaliumnitrit zu Kaliumkobaltinitrit umsetzt.



Diese Reaktion bietet ein ausgezeichnetes Mittel, um in Nickel-salzen kleine Mengen von Kobalt nachzuweisen.

10. Ammonrhodanat. (Vogels Reaktion.)¹⁾ Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Kobaltsalzlösung mit einer konzentrierten Lösung von Ammonrhodanid, so färbt sich die Lösung prächtig blau infolge der Bildung eines Kobaltrhodan(4)komplexes:



Auf Zusatz von Wasser verschwindet die blaue Färbung und die rote Farbe des Kobaltsalzes kommt zum Vorschein. Versetzt man aber die Lösung mit Amylalkohol²⁾ (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 $\frac{2}{100}$ 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 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, 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 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 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 salzsauerer 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 essigsäure 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-Centimeter- oder 25-Pfennigsttick in kürzester Zeit sicher nachweisen. Zu diesem Zweck löst man $\frac{1}{4}$ 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, wässrigen 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).

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 Filterpapier 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 Kobaltihydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Zink Zn. At.-Gew. = 65.38.

Ordnungszahl 30, Dichte 7.1, Atomvolumen 9.2, Schmelzpunkt 419° , Siedepunkt 916° , Wertigkeit 2, Normalpotential $E_h \text{Zn}/\text{Zn}'' = -0.76$.

Vorkommen. Zinkspat, auch Galmei genannt (ZnCO_3), isomorph dem Calcit (CaCO_3) usw.; Kieselzinkerz ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), rhombisch, hemimorph, auch Hemimorphit genannt; Rotzinkerz (ZnO), hexagonal, und Franklinit $[(\text{Fe}, \text{Mn})_2 \text{O}_4]$ ($\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}$), regulär.

Das wichtigste Zinkerz ist die Zinkblende (ZnS), regulär, tetraedrisch-hemiedrisch. Das Schwefelzink ist isodimorph:

Blende gruppe (regulär, tetraedr.-hemiedr.)	Wurzitgruppe (hexagonal, rhomboedr.-hemiedrisch)
Zinkblende	ZnS
—	CdS
Manganblende ...	MnS
Troilit	FeS
—	NiS
—	NiAs
—	NiSb
	Wurzit
	Greenockit
	—
	Magnetkies
	Haarkies
	Rotnickelkies
	Breithauptit
	ZnS
	CdS
	MnS
	FeS
	NiS
	NiAs
	NiSb

Das metallische Zink ist bläulichweiß. Bei niedriger Temperatur und bei ca. 200° ist es so spröde, daß es pulverisiert werden kann, bei $110-150^{\circ}$ ist es duktil und läßt sich zu Draht ausziehen und zu Blech auswalzen.

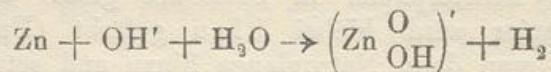
Das Zink löst sich seinem unedeln Charakter entsprechend, in allen Säuren leicht auf; in Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure unter Wasserstoffentwicklung:



Salpetersäure löst es unter Bildung von Nitrat; dabei wird kein Wasserstoff entwickelt, sondern dieser wird verbraucht zur

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 Kalium- und Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Salzen, Zinkaten:

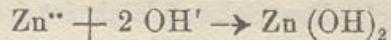


Das Zink bildet nur ein Oxyd ZnO . Dasselbe stellt ein weißes, unschmelzbares Pulver dar, das in der Hitze gelb, beim Erkalten wieder weiß wird. In Säuren löst es sich leicht unter Bildung des zweiwertigen Zinkions.

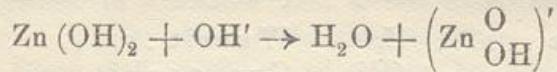
Die meisten Zinksalze sind weiß. In Wasser lösen sich das Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat, die übrigen sind darin unlöslich, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kalium- und Natriumhydrat fällen weißes, gallertartiges Zinkhydroxyd:

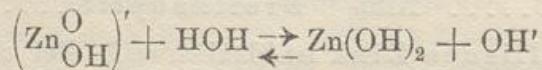


leicht löslich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Zinkaten:¹⁾



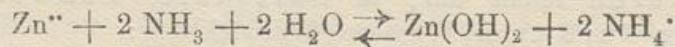
Das Zinkhydroxyd verhält sich daher wie das Aluminiumhydroxyd nicht nur als Base, sondern auch als schwache Säure.

Durch Kochen einer verdünnten Lösung eines Zinkats findet Hydrolyse statt; das Zinkhydroxyd fällt teilweise aus:



Entbält die Lösung viel Kalium- oder Natriumhydroxyd, so findet keine Abscheidung von Zinkhydroxyd statt.

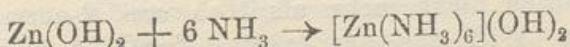
2. Ammoniak fällt aus ammonalsalzfreien, neutralen Lösungen Zinkhydroxyd:



¹⁾ F. Foerster und O. Günther (Z. f. Elektroch. 6 (1900), S. 301) haben das Natriumzinkat $\text{Zn} \frac{\text{ONa}}{\text{OH}} + 3 \text{H}_2\text{O}$ in Form von seidenglänzenden Nadeln aus solchen Lösungen erhalten.

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:



3. Alkalikarbonate fallen 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:



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:



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'académie 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.

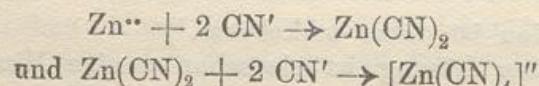
titativ wird, wenn man die Lösung nicht weiter mit Wasser verdünnt oder Alkaliacetat hinzufügt.

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 $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ (= 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.

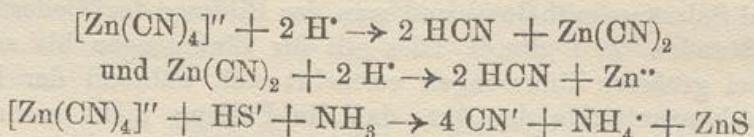
Das aus alkalischer Lösung mit Schwefelammonium gefällte Zinksulfid läßt sich schlecht filtrieren. Die erhaltenen Flocken von Zinksulfid stehen mit einer sehr fein verteilten kolloidalen Form des Niederschlages in einem Gleichgewicht. Beim Filtrieren geht das kolloidale Zinksulfid selbst durch feinporige 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.

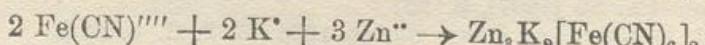
9. Cyankalium erzeugt eine weiße Fällung von Zinkcyanid, löslich im Überschuß des Fällungsmittels:



Das Kaliumzinkcyanid wird durch Säuren und Alkalisulfide leicht zersetzt.



10. Ferrocyanikalium fällt weißes Zinkkaliumferrocyanid



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 geglättet, 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. Ammoniumsulfid 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).

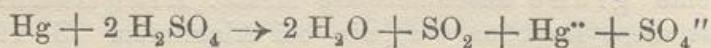
Quecksilber Hg. At.-Gew. = 200·6.

Ordnungszahl 80, Dichte 13·595, Atomvolumen 14·8, Schmelzpunkt —38·9° C., Siedepunkt 356·7° C., Wertigkeit 1 und 2, Normalpotentiale: $E_h \text{ Hg}/\text{Hg}_2^{\cdot\cdot} = 0\cdot80$ $E_h \text{ Hg}/\text{Hg}^{\cdot\cdot} = 0\cdot86$.

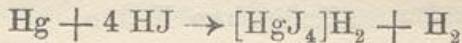
Vorkommen. Das Quecksilber kommt in der Natur hauptsächlich als rhomboedrisch kristallisierender Zinnober HgS vor, und zwar deuten alle Lagerstätten des Zinnobers auf dessen Abscheidung aus aufsteigenden Quellen. Nach G. F. Becker¹⁾ scheidet sich der Zinnober aus gelöstem Sulfosalz aus. Fast überall findet man neben Zinnober auch gediegenes Quecksilber. Ferner kommt Quecksilber als Bestandteil mancher Fäherze 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.

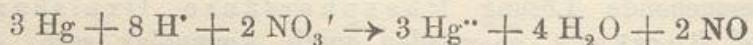
Als edles Metall kann das Quecksilber nur von stark oxydierenden Säuren gelöst werden. Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird es nicht gelöst, dagegen von konzentrierter Schwefelsäure. Die Auflösung zu Merkurisulfat geht nach folgendem Schema:



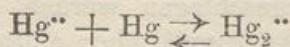
Bromwasserstoffsäure greift das Quecksilber kaum an; in Jodwasserstoffsäure löst sich das Metall leicht unter Wasserstoffentwicklung:



Das eigentliche Lösungsmittel für Quecksilber ist die Salpetersäure, welche das Metall leicht unter Bildung von Merkurinitrat auflöst:



In Berührung mit metallischem Quecksilber wird das Merkuriion weitgehend zu Merkuroion reduziert nach der Gleichung:



wobei sich das Verhältnis $\text{Hg}_2^{\cdot\cdot}/\text{Hg}^{\cdot\cdot} = 120$ 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.

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 "Klatsch" man in eine Porzellanschale ab, übergießt mit kalter doppeltnormaler ammonium mehr entwickelt wird, und filtriert.

Lösung (MnCl₂, ZnCl₂, und Spuren von NiCl₂).

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 Cyanalkalium tropfenweise bis zur vollen Lösung des entstehenden Niederschlags 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 Tschugaffschen Reaktion (Seite 172) nachweisen. Man versetzt die wässrige 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.

N.B. War beim Prüfen auf Kobalt die Perle braun, so ist die Anwesenheit des Nickels erwiesen; eine weitere Prüfung ist unnötig. Es können aber geringe Kobaltrückmengen zu gegen sein. Um diese zu konstatieren, löst man eine größere Menge des Niederschlags in Königswasser, verdampft zur Trockne, löst in möglichst wenig Wasser, fügt eine konzentrierte Kaliumnitritlösung hinzu, säuert mit Essigsäure an und läßt 12 Stunden stehen. Ein gelber kristallinischer Niederschlag von $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_2$ zeigt Kobalt an. Noch besser lassen sich geringe Kobaltrückmengen nach der Vogelschen Reaktion nachweisen. Zu diesem Zwecke versetzt man die wässrige Lösung des Eindampfrückstandes mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumodanat 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 an-

Trennung von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink.

Man kocht die Lösung bis zum Verschwinden des Schwefelwassersstoffgeruches, fällt mit starker Kalilauge und filtriert: Niederschlag [Mn(OH)₂ mit wenig Ni(OH)₂].

Man löst in wenig Salzsäure, verdampft zur Trockene, löst in wenig Wasser, fügt einige Tropfen Cyanalkaliun hinzu, verdünnt stark mit Wasser, fügt $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hinzu und kocht: Eine fleischrote Fällung von MnS zeigt Mangan an.

b) Man löst eine kleine Probe des Niederschlags 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 Niederschlags 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. zeigt Zink an (S. 185).

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 Filterpapier, das in einer Platinspirale festgehalten wird, gebricht, mit Salpetersäure behandelt, zur Trockne verdampft, mit verdünnter Kobaltnitratlösung befeuchtet und geglüht. Eine grüne unschmelzbare Masse (Rinnmanns Grün) zeigt Zink an (S. 185).

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 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, UO_2S , MnS , CoS , NiS , ZnS , und behandelt mit kalter, doppelnormaler Salzsäure in einer Porzellanschale, röhrt um, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr auftritt, und filtriert.

A. Rückstand $[\text{CoS}, \text{NiS}]$.

Nach Tabelle II zu untersuchen.	B. Lösung $[\text{FeCl}_2, \text{UO}_2\text{Cl}_2, \text{AlCl}_3, \text{CrCl}_3, \text{MnCl}_2, (\text{Spuren NiCl}_2), \text{ZnCl}_2]$.	Man dampft auf $1-2 \text{ ccm}$ 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 $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2]$.	D. Lösung $[\text{AlO}_2\text{Na}, \text{Zn}(\text{ONa})_2]$.
	E. Niederschlag $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, (\text{NH}_4)_2 \text{U}_2\text{O}_7]$.	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.	F. Lösung $[\text{MnCl}_3 \text{ und Spuren NiCl}_2]$.	G. Niederschlag $[\text{Al}(\text{OH})_3]$.
Man löst in möglichst wenig konz. HCl, fügt viel Ammoniumkarbonat hinzu, erwärmt bis zum beginnenden Sieden (ja nicht lange kochen) u. filtriert:	H. Lösung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n \text{Cl}_2]$.	Man säuert mit Salzsäure an, fügt Ammoniak im Überschuss hinzu und filtriert.	I. Lösung $[\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2]$.	J. Lösung $[\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2]$.
	L. Niederschlag $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3]$.	Man löst in galvanartige Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Aluminium an. Man bestätigt durch die Thénardsche Blau-Reaktion, Seite 121.	M. Lösung $[\text{UO}_2(\text{OO}_7)_3 (\text{NH}_3)_4]$.	N. Lösung $[\text{UO}_2(\text{OO}_7)_3 (\text{NH}_3)_4]$.
Eisen und Chrom werden nach Tabelle I, Seite 153, nachgewiesen.	O. Lösung $[\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2]$.	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.	P. Lösung $[\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2]$.	Q. Lösung $[\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2]$.
	R. Lösung $[\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2]$.		S. Lösung $[\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2]$.	T. Lösung $[\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2]$.

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 Ferrisalz¹⁾ zu oxydieren. Nach der Oxydation erhitzt man längere Zeit zum Sieden, um alles freie Chlor²⁾ zu verjagen, fügt 20 ccm Ammoniumlösung hinzu, fällt bei Siedetemperatur mit möglichst wenig Ammoniak und filtriert rasch.

A. Niederschlag $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_4, \text{U}, \text{O}_7(\text{NH}_4)_2]$.

B. Lösung $[\text{MnCl}_2, \text{ZnCl}_2, \text{NiCl}_2, \text{CoCl}_2]$.

Man löst in möglichst wenig konz. Salzsäure, verdünnt etwas mit Wasser, fällt mit überschüssigem Natronhydrat und filtriert.

C. Niederschlag $\text{D. Lösung } [\text{AlO}_2\text{Na}]$.

$[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7]$.

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 Thénards Blau-Reaktion, S. 121.

Man füllt mit farblosem Schwefelammonium und filtriert:

E. Niederschlag $[\text{MnS}, \text{ZnS}, \text{NiS}, \text{CoS}]$.

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 $\text{Mn} = \text{O} \text{ OH}$, Ni(OH)_2 und Co(OH)_3 aus.

3) Bei Anwesenheit von viel Mangan enthält dieser Niederschlag immer etwas davon; es ist dann anzuraten, die durch Fällung zu filtrieren, zu waschen, dann in Salzsäure zu lösen, die Lösung einige Minuten zu kochen und die Ammoniak entstehende Fällung zu wiederholen. Das Filtrat der zweiten Fällung fügt man zu Lösung B. Noch viel schlimmer als Mangan verhält sich Kobalt. Dieses lässt sich, wenn im 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 Basenanhride, von denen sich zwei Salzreihen ableiten:

die Mercurosalze, welche das Hg^{II} — Ion, und
die Mercurosalze, welche das Hg_2^{II} — Ion enthalten.

A. Mercurosalze.

Die Mercurosalze sind meistens farblos. Das Jodid ist rot und gelb. Durch Erhitzen des roten, tetragonal kristallisierten 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 beständiger.

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°	20°	50°	80°	100°	
	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° 1 Teil des Bromids), leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Äther. Das Jodid ist noch schwerer löslich.

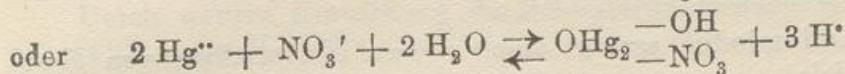
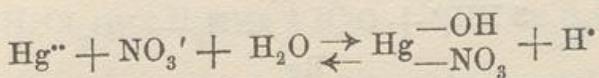
Mit Halogenionen bildet Merkuriion ziemlich beständige Komplexe Anionen, vorwiegend $(HgX_4)^n$.

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:



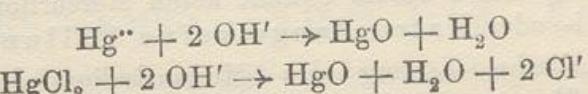
Auch das Mercurinitrat erleidet mit Wasser hydrolytische Spaltungen, unter Bildung von wenig löslichen, basischen Salzen:



Reaktionen auf nassem Wege.

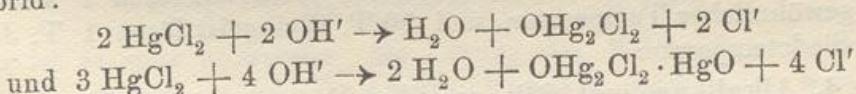
Man verwende Lösungen von Mercurichlorid und Mercurinitrat.

1. Kaliumhydroxyd fällt gelbes Mercurioxyd:



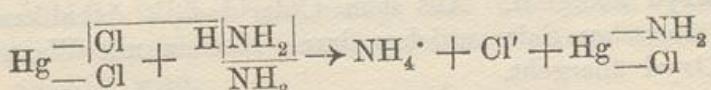
Die Hydroxyde der edlen Metalle sind äußerst unbeständig; sie spalten meist in der wässerigen Lösung Wasser ab und gehen in wasserfreies Oxyd über.

Fügt man zu einer Mercurichloridlösung Kalilauge in ungenügender Menge, so entsteht eine rotbraune Fällung von basischem Chlorid:

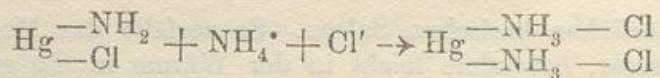


Das Mercurioxyd ist leicht löslich in Säuren, Alkalisulfiten, Alkalicyaniden und Alkalisulfiden bei Gegenwart von Alkalihydroxyden.

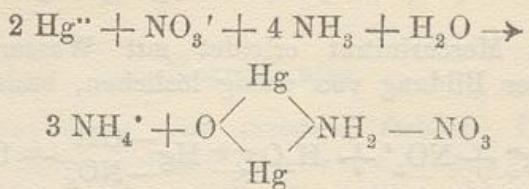
2. Ammoniak erzeugt in einer Lösung von Mercurichlorid eine weiße Fällung von Mercuriamidochlorid:



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“:



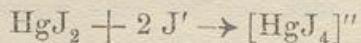
Läßt man Ammoniak auf Mercurinitrat einwirken, so resultieren stets weiße Oxyamidoverbindungen:



3. Kaliumjodid erzeugt einen roten Niederschlag von Mercurijodid:



löslich im Überschuß von Jodkalium, unter Bildung eines farblosen komplexen Salzes:

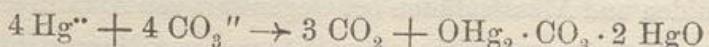


Die Lösung dieses Salzes enthält keine Mercuriionen, denn sie gibt mit Kali- oder Natronlauge keine Fällung.

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: $\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2-\text{J}^1$, welche sich im Überschuß der Neßlerschen Lösung mit intensiv gelber Farbe löst (vgl. S. 72).

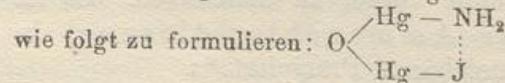
In Wasser ist das Mercurijodid praktisch unlöslich, dagegen ist es in Alkohol erheblich löslich: 250 T. Weingeist lösen 1 T. Jodid bei gewöhnlicher Temperatur, und 50 T. Weingeist lösen 1 T. Jodid bei Siedetemperatur.

4. Alkalikarbonat fällt aus dem Nitrat, in der Kälte rotbraunes, basisches Karbonat:

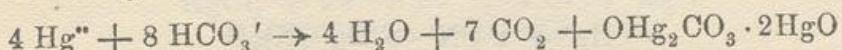


das beim Kochen, unter Abgabe von Kohlendioxyd, in gelbes Mercurioxyd übergeht. Aus dem Chlorid fällt Alkalikarbonat, rotbraunes basisches Salz, welches durch Kochen mit Wasser nicht in gelbes Oxyd übergeht.

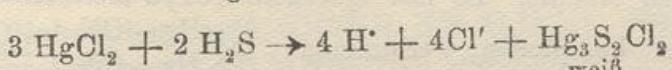
¹⁾ Nach Versuchen von W. Fisch im hiesigen Laboratorium erscheint es richtiger, den gelben Niederschlag als inneres Komplexsalz aufzufassen und



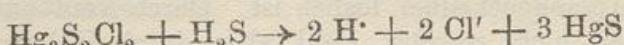
5. Alkalibikarbonate erzeugen in Mercurichloridlösungen keine Fällung, wohl aber mit Mercuriion:



6. Schwefelwasserstoff erzeugt in Mercurichloridlösungen eine weiße, durch gelb über braun in schwarz übergehende Fällung. Die weiße Verbindung entsteht nach dem Schema:

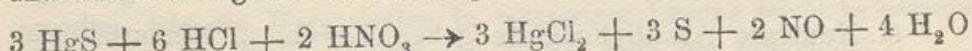


Durch weitere Einwirkung des Schwefelwasserstoffes erhält man das schwarze Mercurisulfid:

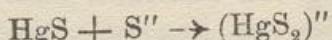


Das Quecksilbersulfid ist in verdünnten, kochenden Säuren unlöslich. Heiße starke Salpetersäure verwandelt es allmählich durch längeres Kochen in das Nitrat.

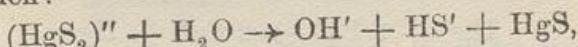
Durch Königswasser wird es leicht unter Bildung von Chlorid und Abscheidung von Schwefel gelöst:



In Schwefelammonium, Kali- und Natronlauge ist das Quecksilbersulfid unlöslich, dagegen leicht löslich in Schwefelkalium:



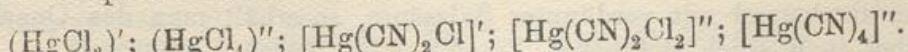
Durch Wasser wird diese Verbindung vollständig hydrolytisch gespalten, indem sich Mercurisulfid, Kaliumsulfhydrat und Kaliumhydroxyd bilden:



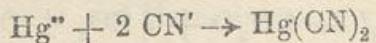
daher ist es stets notwendig, die Lösung des Schwefelquecksilbers, entweder mittels viel Schwefelkalium oder mit wenig Schwefelkalium und viel Kalilauge vorzunehmen; man muß die Hydrolyse zurückdrängen.

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.

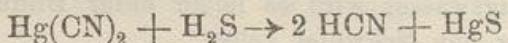


In konzentrierter Mercurinitratlösung erzeugt Cyankalium eine Fällung von Mercuricyanid.



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: $\text{O} \begin{cases} \text{Hg} - \text{CN} \\ \text{Hg} - \text{CN} \end{cases}$ 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 Halogenwasserstoffe, und zwar am schwersten durch Chlorwasserstoff, am leichtesten durch Jodwasserstoff; durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefelquecksilber.



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.

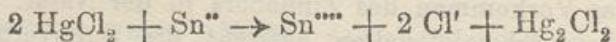
9. Alkalidichromate erzeugen in Mercurichloridlösung keine, in Mercurinitratlösung eine gelbbraune Fällung.

10. Ferrosulfat reduziert Mercurinitrat beim Kochen zu Metall:

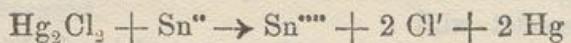


Mercurichlorid und ebenso das Cyanid werden durch Ferrosalze nicht reduziert.

11. Zinnchlorür reduziert Mercurisalze zunächst zu weißem, unlöslichem Mercurochlorid (Calomel):

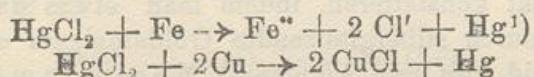


und bei weiterer Einwirkung zu Metall:



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.

12. Kupfer, Zink und Eisen reduzieren Quecksilberionen zu Metall:

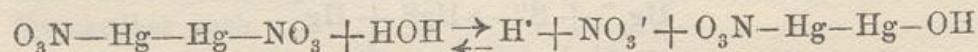


Bringt man einen Tropfen Quecksilbersalzlösung, sei es Mercuro- oder Mercurisalz, auf ein Stück blankes Kupferblech, so entsteht ein grauer Fleck, der nach dem Trecknen und Reiben silberglänzend wird.

13. Diphenylearbazid ($\text{OC}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$). Eine gesättigte alkoholische Lösung erzeugt in neutralen Quecksilbersalzlösungen eine intensive Violettfärbung. Die Reaktion ist nicht eindeutig. Nach A. Stock und E. Pehland²⁾ lassen sich noch $5 \cdot 10^{-4}$ mg Hg in 2 ccm Lösung nachweisen.

B. Mercurosalze.

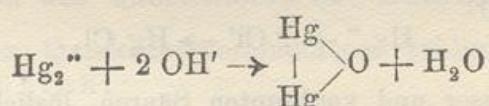
Die Mercurosalze enthalten alle die zweiwertige Mercurogruppe: — Hg—Hg — und gehen mehr oder weniger leicht, unter Abspaltung von Metall, in Mercurisalze über. Die sauerstoffhaltigen Salze werden, wie die Mercurisalze, in wässriger Lösung leicht in basische Salze verwandelt, so zerfällt das Nitrat nach der Gleichung:



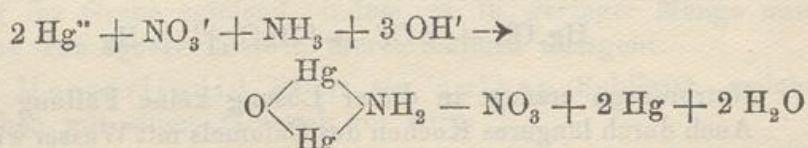
Das Mercurochlorid (Calomel) ist unlöslich in Wasser und Salzsäure, löslich in Salpetersäure und Königswasser.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kalilauge erzeugt eine schwarze Fällung von Mercurooxyd:



2. Ammoniak erzeugt eine Fällung von Mercuriaminsalz und schwarzem metallischem Quecksilber:



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).

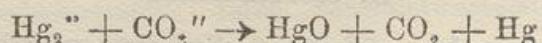
Daß diese Fällung wirklich metallisches Quecksilber enthält, kann man leicht konstatieren, indem man etwas davon auf reines Gold reibt, wodurch silberglänzendes Goldamalgam entsteht.

Das Chlorid gibt mit Ammoniak Mercuriaminsalze, unter Abscheidung von Quecksilber:



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:

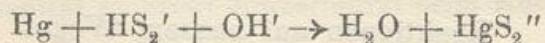


4. Ammonkarbonat erzeugt dieselben Fällungen wie Ammoniak.

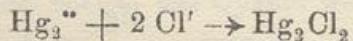
5. Schwefelwasserstoff erzeugt sofort eine schwarze Fällung von Mercurisulfid und Quecksilber (Unterschied von Mercurisalzen):



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:



6. Salzsäure und lösliche Chloride fallen weißes Mercurochlorid (Calomel):



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:

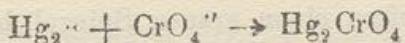


Natronlauge erzeugt in dieser Lösung keine Fällung von HgO .

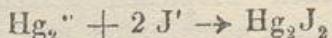
Auch durch längeres Kochen des Calomels mit Wasser wird es grau, indem es in geringer Menge in Mercurichlorid und Quecksilber zerfällt.

Durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure geht es sehr langsam in Mercurisulfat über, wobei ein Teil der Schwefelsäure zu SO_2 reduziert wird.

7. Neutrales Kaliumchromat fällt in der Hitze rotes Mercurochromat:



8. Jodkalium fällt grünes Mercurojodid:



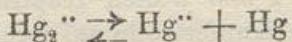
löslich im Überschuß des Fällungsmittels, unter Bildung von Mercurijkaliumjodid und Abscheidung von Quecksilber



9. Cyankalium fällt metallisches Quecksilber unter Bildung von löslichem Mercuricyanid:



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



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 Quecksilerverbindungen sublimieren beim Erhitzen im Glührohr:

Mercurichlorid¹⁾ 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 Mercurojodid 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°.

Das Sulfid liefert ein schwarzes Sublimat.

Alle Quecksilberverbindungen, mit Soda gemischt und im Glithrehr 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 Stock³⁾ 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.

Harn verweise ich auf Jolles¹⁾, Merget²⁾ und Oppenheim³⁾.

Nachweis von sehr geringen Mengen Quecksilbers in Pyriten⁴⁾.

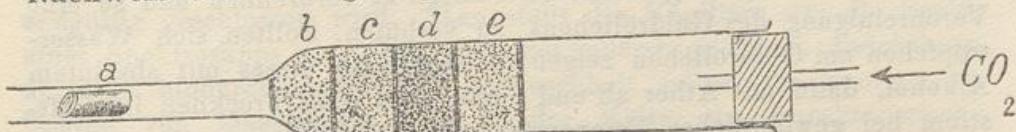


Fig. 19.

Man beschickt eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase (Fig. 19) mit einer 5 cm langen Schicht im Luftstrom aus gegliedtem Kupferoxyd (b), sodann mit einer ebenso langen Schicht von im Wasserstoffstrom aus gegliedtem 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:



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.

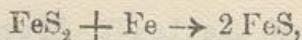
Bemerkung. Beim Erhitzen des Pyrits mit metallischem Eisen im CO_2 -Strom entweicht kein Schwefel, weil das Eisenbi- zu Eisenmonosulfid reduziert wird:

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.



das beim Erhitzen im CO_2 -Strom unverändert bleibt. Die im Zersetzungsröhrchen 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 Wassertropfen 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.

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.

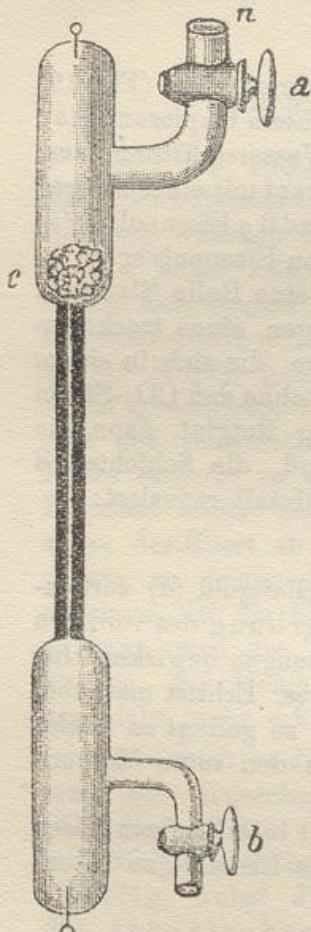


Fig. 20.

Nachweis von Quecksilberdämpfen in der Luft.

Man beschickt eine kleine Glasmöhre 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 Kippsschen Apparat bei *a* ein- und bei *b* austreten, schließt hierauf, ohne die Verbindung mit dem Kippsschen Apparat zu lösen, die Hähne *a* und *b*, verbindet *b* mit der Wasserstrahlpumpe¹⁾ und evakuiert 1 bis 2 Minuten lang, schließt *b*, öffnet *a*, wodurch Wasserstoff nachströmt, schließt wiederum *a*, öffnet *b*

ein- und bei *b* austreten, schließt hierauf, ohne die Verbindung mit dem Kippsschen Apparat zu lösen, die Hähne *a* und *b*, verbindet *b* mit der Wasserstrahlpumpe¹⁾ 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.

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 $\mu\mu$ deutlich auf und bei etwas größeren Quecksilbermengen auch die indigoblaue Linie 456 $\mu\mu$. 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 sangt 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 Alkohol¹⁾ 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

$$E_h \text{ Pb}/\text{Pb}'' = -0\cdot12, E_h \text{ Pb}''/\text{Pb}''' = 1\cdot8.$$

Vorkommen: Bleiglanz oder Galenit (PbS), regulär; Cerussit oder Weißbleierz (PbCO₃), rhombisch, isomorph dem Aragonit (CaCO₃); Anglesit (PbSO₄), rhombisch, isomorph dem Anhydrit (CaSO₄), dem Cölestin (SrSO₄) und dem Baryt (BaSO₄);

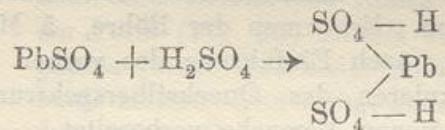
¹⁾ Alle diese Operationen müssen in einem Raume vorgenommen werden, in dem sicher kein Quecksilber vorhanden ist.

Pyromorphit oder Grünbleierz, hexagonal, paramorph $\{Pb[(PO_4)_2 Pb_3]\}Cl_2$ 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 ($PbCrO_4$).

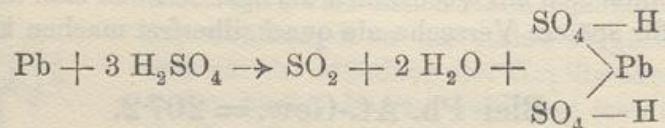
Das Blei ist ein blaugraues Metall. Es wird von allen Säuren angegriffen. Da aber die meisten Bleisalze in Wasser sehr schwer löslich sind, so überzieht sich das Metall in der Regel mit einer Salzschicht, welche es vor weiterer Einwirkung der Säure schützt. So wird Blei von verdünnter Schwefelsäure sofort nach der Gleichung:



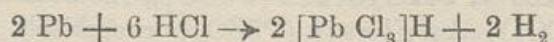
angegriffen. Da aber das entstandene Bleisulfat in verdünnter Schwefelsäure so gut wie unlöslich ist, so hört die Reaktion sehr bald auf. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung der „Bleikammer“ in der Schwefelsäurefabrikation und der „Bleipfannen“ zur Konzentration der verdünnten „Kammersäure“. Diese 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:



gelöst wird, und dann die heiße konzentrierte Schwefelsäure auf das blanke Blei weiter lösend einwirkt:



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:



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

und ebenso zur Darstellung von Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure.

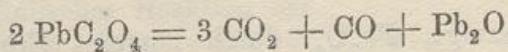
Salpetersäure ist das eigentliche Lösungsmittel für Blei. Das Bleinitrat ist in starker Salpetersäure unlöslich, daher löst sich Blei in zu starker Salpetersäure nicht; man muß sie stets so stark mit Wasser verdünnen, daß das gebildete Bleinitrat sich nicht ausscheidet.

Das Blei bildet folgende Oxydationsstufen:

Bleisuboxyd	Bleioxyd (Bleiglätte)	Bleisquoxyd
Pb_2O	PbO	Pb_2O_3
Rotes Bleioxyd (Mennige)		Bleidioxyd
Pb_3O_4		PbO_2

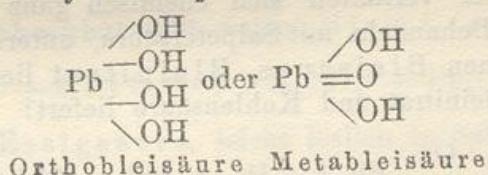
Das PbO ist ein ausgesprochenes Basenanhidrid. Es bildet bei der Auflösung in Säuren die stabilen zweiwertigen Kationen der gewöhnlichen Bleisalze. Das Bleioxyd PbO oder die Bleiglätte ist ein gelbes Pulver, das bei Rotglut schmilzt und bei langsamem Abkühlen zu tetragonalen Kristallen (Nadeln) erstarrt. Das Bleioxyd ist in Wasser in geringer Menge mit alkalischer Reaktion, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

Das Bleisuboxyd Pb_2O entsteht als *samt schwarzes Pulver* beim Erhitzen des Oxalats auf ca. $300^{\circ}C$:



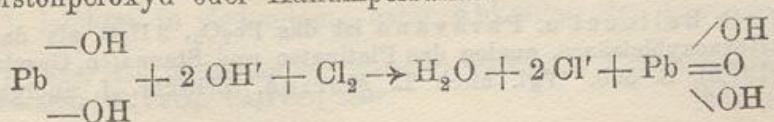
Erhitzt man das Bleisuboxyd an der Luft, so wird es leicht zu Bleioxyd oxydiert.

Das Bleidioxyd PbO_2 ist als Anhydrid der Säuren



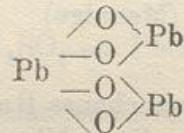
aufzufassen, ähnlich wie SiO_2 , SnO_2 , CO_2 , MnO_3 als Anhydride der Kiesel-, Zinn-, Kohlen- und manganigen Säure. Die

Säure $\begin{array}{c} / \text{OH} \\ \text{Pb} \\ = \text{O} \\ \backslash \text{OH} \end{array}$ entsteht durch Oxydation des Bleihydroxyds $(Pb(OH)_2)$ in alkalischer Lösung mittels Hypochloriten, Chlor, Brom, Wasserstoffperoxyd oder Kaliumpersulfat:

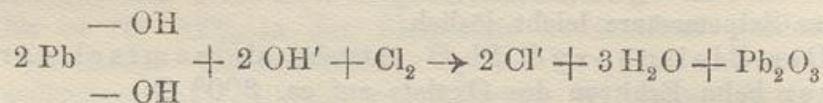


Die sich abscheidende braune Metableisäure geht bei 100°C in das Anhydrid über, das sich durch Glühen, unter Sauerstoffentwicklung, in gelbes Bleioxyd verwandelt. Das vierwertige Kation Pb^{***} existiert dagegen kaum als freies Ion. Seine Salze werden sehr leicht total hydrolytisch gespalten, wobei braune Metableisäure ausfällt. Die beiden übrigen Oxyde des Bleies: Pb_2O_3 und Pb_3O_4 müssen als Salze¹⁾ der Bleisäure aufgefaßt werden, Pb_2O_3 als Salz der Metableisäure:

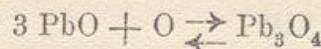
$\text{Pb}=\overset{\text{O}}{\diagup}\overset{\text{O}}{\diagdown}\text{Pb}$ und Pb_3O_4 als Salz der hypothetischen Orthobleisäure:



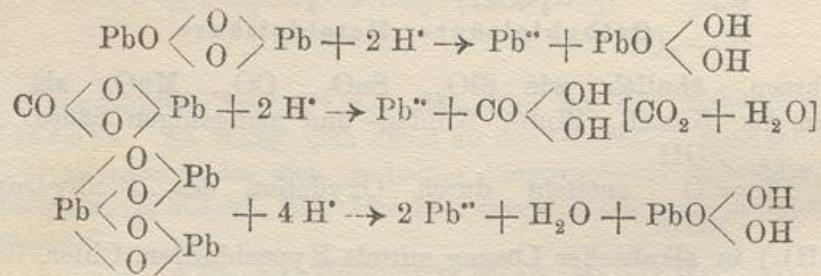
Pb_2O_3 erhält man als gelben Niederschlag durch mäßige Oxydation einer alkalischen Bleioxydlösung mittels Hypochloriten, Halogenen, Wasserstoffperoxyd oder Persulfaten:



und die rote Mennige, Pb_3O_4 , durch längeres Erhitzen von Bleioxyd oder Bleikarbonat bei ca. 430°C an der Luft:

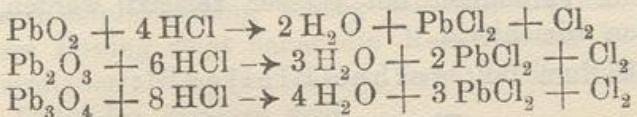


Beide Körper verhalten sich chemisch ganz genau wie Salze, indem sie beim Behandeln mit Salpetersäure, unter Ausscheidung der schwachen, braunen Bleisäure, Bleinitrat liefern; ähnlich wie das Karbonat Bleinitrat und Kohlensäure liefert:



¹⁾ Nach Bellucci u. Paravano ist das $\text{Pb}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 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.

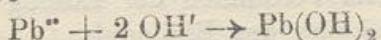
Diese salzartigen Oxyde¹⁾ sind denen des Mangans völlig analog; sie entwickeln mit konzentrierter Salzsäure Chlor, bis alles Blei auf die zweiwertige Stufe reduziert ist. Die freigesetzte Bleisäure verhält sich hierbei wie ein Peroxyd.



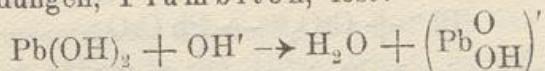
Reaktionen der Bleisalze auf nassem Wege.

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 fallen weißes Bleihydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$:



das sich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von salzartigen Verbindungen, **Plumbiten**, löst:



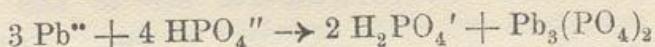
Auch in reinem Wasser löst sich das $\text{Pb}(\text{OH})_2$ in geringen Mengen mit schwach alkalischer Reaktion auf.

2. Ammoniak fällt weißes Hydroxyd, unlöslich im Überschuß.

3. Alkalikarbonate fallen weißes basisches Bleikarbonat.

Alkalibikarbonate fallen reines Karbonat, unlöslich in Kohlensäure.

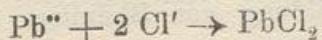
4. Natriumphosphat fällt weißes Bleiphosphat:



unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salpetersäure, Kalil- oder Natronlauge.

5. Cyankalium fällt weißes Bleicyanid, unlöslich im Überschuß.

6. Chlorwasserstoff oder lösliche Chloride fallen aus mäßig konzentrierten Lösungen flockiges, weißes Bleichlorid:

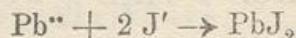


schwer löslich in kaltem Wasser (135 Teile Wasser lösen 1 Teil PbCl_2), leichter in siedendem; beim Abkühlen der Lösung scheidet

¹⁾ Außer den Bleisalzen der Bleisäure sind auch Alkali- und Erdalkalisalze bekannt: K_2PbO_3 , Ca_2PbO_4 usw.

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.

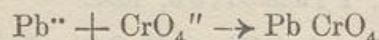
7. Jodkalium fällt gelbes Bleijodid:



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.

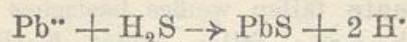
In konzentrierter Jodwasserstoffsäure und in Alkalijodidlösungen löst sich das Bleijodid reichlich auf, unter Bildung der komplexen Ionen $(\text{PbJ}_3)'$, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser zersetzt werden, unter Abscheidung des Bleijodids.

8. Alkalichromate erzeugen eine gelbe Fällung von Bleichromat:

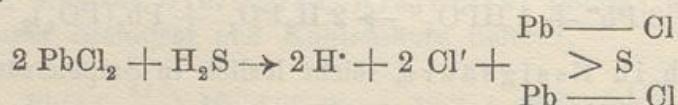


Das Bleichromat ist in Essigsäure unlöslich, löslich in Salpetersäure und Kalilauge.

9. Schwefelwasserstoff erzeugt aus den verdünntesten Bleisösungen, sowohl aus schwach sauren wie aus alkalischen, eine schwarze Fällung von Bleisulfid:

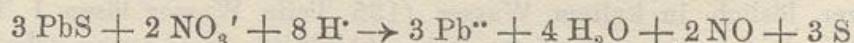


Aus salzsäurehaltigen Lösungen entsteht, meist nur vorübergehend, ein orangeroter Niederschlag von Bleisulfochlorid:



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 doppelnormaler Salpetersäure löslich, unter Bildung von Bleinitrat und Abscheidung von Schwefel:

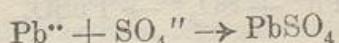


Meistens geht hiebei die Oxydation etwas weiter, indem ein Teil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydiert wird, wobei das in

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:



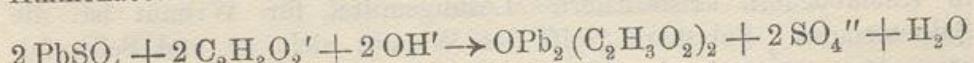
1 Teil Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 23 809 Teilen Wasser; in schwefelsäurehaltigem Wasser ist das Salz noch schwerer löslich, in Alkohol unlöslich. In Salpetersäure wird das Bleisulfat sehr merklich und in heißer, konzentrierter Salzsäure vollständig gelöst. Beim Abkühlen der salzauren 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 Bleisulfatzersetzt 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.

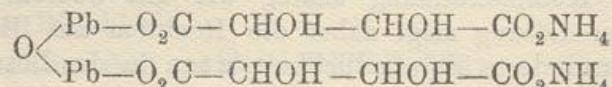
In einer ammoniakalischen Lösung von konzentriertem Ammonacetat löst sich Bleisulfat nach dem Schema:



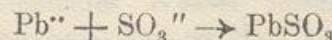
¹⁾ Nach H. Dietz [Z. f. anorgan. Ch. 98 (1916), S. 128] lösen 100 g 98.11%ige Schwefelsäure 0.54 g Bleisulfat und 100 g 93.84%ige Säure 1.34 g und 100 g 105.05%ige Säure (mit 15% SO₃) lösen sogar 8.23 g Bleisulfat.

Aus dieser Lösung wird das Blei durch Kaliumchromat und durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt.

Bleisulfat löst sich nach Kahlenberg¹⁾ in Ammontartrat bei Gegenwart von Ammoniak unter Bildung von:



11. Natriumsulfit fällt aus neutralen Bleilösungen kristallisiertes wasserfreies Bleisulfit:



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.

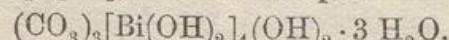
Bleigläser werden beim Erhitzen in der Reduktionsflamme schwarz, infolge von ausgeschiedenem Blei.

Wismut Bi. At.-Gew. = 209.0.

Ordnungszahl 83, Dichte 9.80, Atomvolumen 21.3, Schmelzpunkt 271.5, Siedepunkt 1420; Wertigkeit 3 und 5, Normalpotential $\text{Bi}/\text{Bi}^{'''} = 0.2$ 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 ($\text{Bi}_2\text{S}_4\text{Cu}_2$); Wismutspat



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.

Das Wismut bildet zwei Oxyde:

Wismuttrioxyd und Wismutpentoxyd

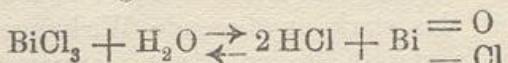
Bi_2O_3
gelb

Bi_2O_5 ¹⁾
braun

Das Trioxyd entsteht leicht durch Oxydation des Metalls an der Luft. Als Metalloxyd löst es sich in Säuren, unter Bildung der Ionen Bi^{+++} ; aber auch in konzentrierten Laugen und Alkalisulfiden löst sich das Trioxyd etwas, entsprechend seinem schwach amphoteren Charakter.

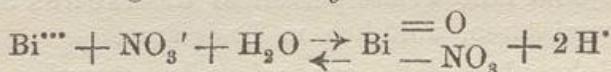
Charakteristisch für das Bi^{+++} -Ion ist auch seine geringe Beteiligung von Nebenvalenzkräften. Nur gegenüber dem Jodion bedeutend schwächer gegenüber dem Brom- und Rhodanion treten diese in Erscheinung.

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:

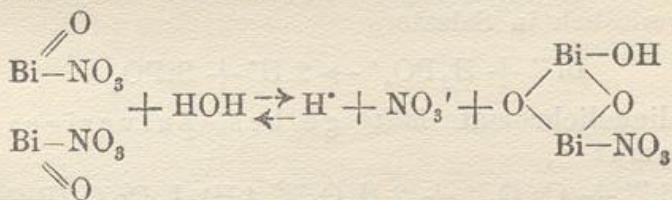


unlöslich in Weinsäure (Unterschied von Antimon).

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 :



das in der Wärme noch basischer und nun kristallinisch wird:



Durch Kochen der schwach mineralsauren Lösung läßt sich das Wismut quantitativ als basisches Salz (am besten als Nitrat) ab scheiden und so von Kupfer, Blei und Cadmium trennen.

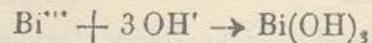
In Gegenwart von Mannit $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ und auch von überschüssigem Brom- und Rhodanion lassen sich, infolge schwächerer Komplexbildung, Wismutlösungen bis ca $\text{p}_\text{H} = 3.5$ neutralisieren, ohne daß basisches Salz ausgeschieden wird.

¹⁾ Nicht rein darstellbar.

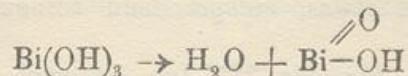
Reaktionen auf nassem Wege

Man verwende eine Lösung von Wismutnitrat.

1. Alkalihydroxyde fällen in der Kälte weißes Wismuthydroxyd:



das beim Kochen schwach gelblich wird, indem es in das um ein Mol Wasser ärmere Bismuthhydroxyd übergeht:



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, Wasserstoffsperoxyd oder anodische Oxydation zu braunem Kaliumbismutat oxydieren. Obgleich sich der Körper nicht rein darstellen lässt, müssen wir darin fünfwertiges Wismut annehmen.

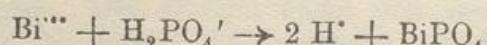
Salpetersäure setzt aus dem Alkalosalz gelbes bis rotes Oxyhydrat in Freiheit, das stark oxydierende Wirkungen zeigt. So wird z. B. Mn^{++} schon in der Kälte zu MnO_4^- oxydiert, aus Salzsäure wird Chlor in Freiheit gesetzt.

2. Ammoniak und Alkalikarbonate fallen weißes basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung.

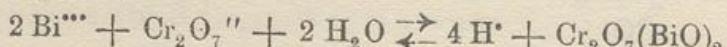
3. Alkalicyanid fällt weißes Hydroxyd.

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:

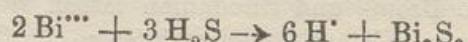


6. Kaliumdichromat fällt gelbes pulveriges Bismutdichromat



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:

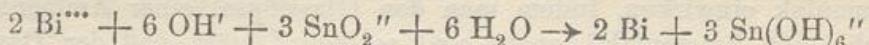


unlöslich in kalter verdünnter Mineralsäure, löslich in heißer konzentrierter Salzsäure und in heißer verdünnter Salpetersäure,

die oxydierend wirkt. In konzentriertem Alkalisulfid löst sich das Sulfid merklich unter Bildung von BiS_2^- -Ionen.

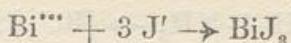
8. Alkalistannit (alkalische Lösung von Stannochlorid). Gemäß seinem stark positiven Abscheidungspotential von ca + 0.3 Volt, werden Wismutsalze leicht zu Metall reduziert, und zwar auch noch in alkalischer Lösung, da ja das Bi^{+++} keine stabilen komplexen Anionen bildet.

Zur Ausführung der Reaktion gibt man einige Tropfen einer frischbereiteten Lösung von Stannochlorid in einen Überschuss von verdünnter Kalilauge¹⁾), 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 $\text{Bi}(\text{OH})_3$, das primär in der alkalischen Lösung entsteht, hierbei sichtbar wird:

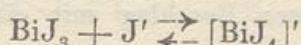


(Unterschied von Arsen, Antimon und Blei.)

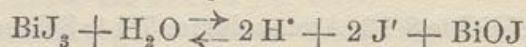
9. Kaliumjodid fällt schwarzes Wismutjodid:



löslich im Überschuss des Fällungsmittels mit gelber bis orange Farbe:



Durch Verdünnen der Lösung mit nicht zu viel Wasser, fällt schwarzes Jodid, welches aber durch mehr Wasser in orangefarbiges, basisches Jodid übergeht:



10. Metallisches Zink fällt aus Wismutlösungen metallisches Wismut:

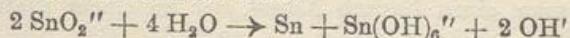


Diese Reduktion geht auch schon leicht mit Titan(3)chlorid.

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.

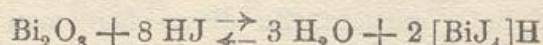
¹⁾ In konzentrierter Lauge ist das Stannition unbeständig und zerfällt rasch in Stannat und metallisches Zinn:



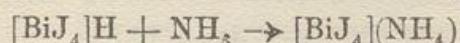
unter Bräunung der Lösung, wodurch Irrtümer entstehen können. Mit verdünnter Lauge, die im Überschuss vorgelegt wird, erhält man leicht klare, farblose Stannitlösungen.

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 Jodwasserstoff¹⁾ eine morgenrote Farbe annimmt, indem die Wismutjodwasserstoffsäure entsteht.



Haut man diesen Beschlag an, so verschwindet er und kommt nach dem Verduusten 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 orangefrot gefärbt, infolge der Bildung des Ammoniumsalzes der Wismutjodwasserstoffsäure:

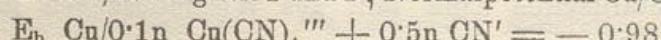


das ebenfalls verhauchbar ist.

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" = 0·34.



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 Kupferminerale: Kupferglanz Cu₂S, rhombisch; Kupferkies CuFeS₂, tetragonal; Cuprit (Rotkupfererz) Cu₂O; Malachit Cu₂CO₃(OH)₂, monoklin; Kupferlasur Cu₂(CO₃)₂(OH)₂, monoklin; Atakamit Cu₂OCLOH, rhombisch.

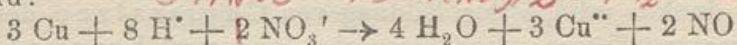
In kleinsten Mengen findet sich das Kupfer sehr allgemein im Erdreich verbreitet, in der Asche von Pflanzen wird es daher oft

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.

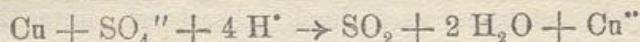
in Spuren gefunden. Auf zahlreiche Bakterien und manche Algen wirkt Kupfer in kleinsten Mengen schon spezifisch giftig, während der menschliche Körper gegen kleine Mengen Kupfer weniger empfindlich ist.

Kupfer ist ein hellrotes, duktile 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.

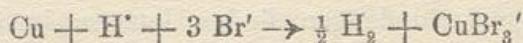
Salpetersäure erleichtert die Auflösung durch Oxydation des freiwerdenden Wasserstoffes, wobei das Nitration zu Stickoxyd reduziert wird:



Heiße konz. Schwefelsäure löst Kupfer unter Entwicklung von Schwefeldioxyd:



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 :

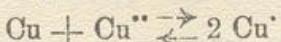


Die Energie der Komplexbildung ermöglicht also die Auflösung des Kupfers unter Wasserstoffentwicklung.

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^{2+} . Aus dem Cuprooxyd Cu_2O entsteht bei der Auflösung wohl zunächst zweiwertiges Cuproion Cu_2^{2+} , welches aber in verdünnter Lösung in einwertiges Cuproion Cu^+ zerfällt. Wir wollen daher das letztere als das typische Ion der einfachen Cuprosalze betrachten.

Cupriionen wirken oxydierend auf metallisches Kupfer nach:



wenn auch das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur weit nach links verschoben ist. Es beträgt die Massenwirkungskonstante:

$$K = (\text{Cu}^+)^2 / (\text{Cu}^{2+}) = 0.5 \cdot 10^{-4}$$

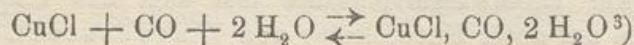
In Berührung mit metallischem Kupfer, also im Gleichgewicht mit den $\text{Cu}(1)$ -Ionen ist $\text{Cu}(2)$ -Ion bereits ein ziemlich starkes Oxydationsmittel. Werden nun aber die $\text{Cu}(1)$ -Ionen durch Fällung oder Komplexbildung entfernt, so kann die Oxydationskraft der noch vorhandenen $\text{Cu}(2)$ -Ionen zu solchen Beträgen ansteigen, daß eine Reihe von leicht oxydablen Anionen davon oxydiert werden können. Vgl. die Reaktionen mit CN' , CNS' und J' .

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 $[\text{CuX}_3] \text{H}_2$,²⁾ in welcher X Chlor, Brom oder Jod sein kann. Es sind Salze dieser Säure bekannt, z. B. $[\text{CuCl}_3]\text{K}_2$.

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:

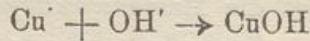


Beim Erhitzen zerfällt die Verbindung wieder in Kohlenoxyd und Cuprochlorid. Wegen der leichten Absorbierbarkeit des Kohlenoxyds durch Cuproverbindungen finden letztere in der Gasanalyse Verwendung.

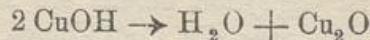
Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwendet 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 Propfen 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.



das beim Kochen Wasser abspaltet und in das orangerote Cuprooxyd übergeht:



¹⁾ Bekannt ist auch das sehr unbeständige Cuprosulfat, Cu_2SO_4 .

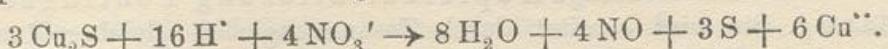
²⁾ G. Bodländer und O. Storbeck, Ztschr. anorg. Chem. 31, 458 (1901).

³⁾ Über das Gleichgewicht siehe A. T. Larson und C. S. Teitsworth, Am. Soc. 44, 2878 (1922) und Hainsworth und Titus, Am. Soc. 43, 1 (1921).

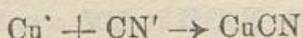
2. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Cuprosulfid:



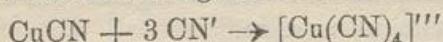
löslich in verdünnter warmer Salpetersäure, unter Bildung von blauem Cuprinitrat und Ausscheidung von Schwefel:



3. Cyankalium fällt weißes Cuprocyanid:



löslich im Überschuß unter Bildung von farblosen Cuprocyanionen:



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.

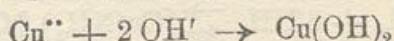
Die kristallwasserhaltigen Cuprisalze oder die Cuprisalze in wässriger Lösung sind blau oder grün, in wasserfreiem Zustand weiß oder gelb. Die Salze, welche Anionen mit leicht abgebaren Elektronen enthalten, sind gewöhnlich braun bis schwarz gefärbt.

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:



das beim Kochen in braunschwarzes, wasserärmeres Oxyd, vielleicht in das Anhydrid übergeht:



In starken Alkalilaugen, besonders leicht in der Wärme, löst sich das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ unter Bildung von Cupritionen: $\text{CuO}_2^{\cdot\cdot}$ oder $\text{CuO}_2\text{H}'$ mit blauer Farbe auf (vgl. mit dem Zinkat, S. 182).

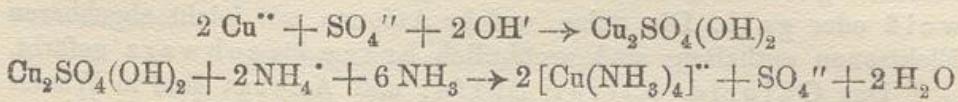
Bei Gegenwart von Weinsäure, Zitronensäure und vielen anderen organischen Oxyverbindungen wird durch Alkalihydroxyde kein Kupfer gefällt, sondern die Lösung färbt sich intensiv blau. Wahrscheinlich entstehen dabei innere Komplexsalze, wie es beim Aluminium

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 (Schweitzer-sches Reagens) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{OH}_2$, 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:



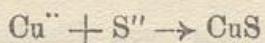
Versetzt man die konzentrierte blaue ammoniakalische Cuprisalzlösung mit absolutem Alkohol, so fällt $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{SO}_4)$, H_2O als blauviolette, kristallinisches Pulver aus, das beim Erhitzen allmählich alles Ammoniak verliert und Cuprisalz hinterläßt. Leitet man Ammoniagas über wasserfreie Cuprisalze, so absorbieren letztere mit Begierde das Ammoniak, unter Bildung von komplexen Cuprihexamminsalzen:



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 Tetramminsatz: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ mit 4 NH_3 auf 1 Atom Kupfer.

4. Schwefelwasserstoff fällt aus neutraler oder saurer Lösung schwarzes Cuprosulfid, 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

man zu der Lösung reichlich verdünnte Säure (auf 100 *ccm* Lösung 5 bis 10 *ccm* konzentrierte Säure) und leitet dann Schwefelwasserstoff ein:



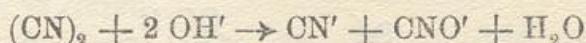
Das Cuprisulfid ist in heißer, verdünnter Salpetersäure löslich, unlöslich in kochender, verdünnter Schwefelsäure (Unterschied von Cadmium), löslich in Cyankalium unter Bildung von Cuprocyankalium; es kann also aus einer Lösung dieses Salzes das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

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: $[\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{S} : \text{S} \\ \text{S} : \text{S} \end{smallmatrix}]^{\text{I}}\text{-Ionen}$ 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) $\text{Cu}^{\text{II}} + 2 \text{CN}' \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2$
- b) $2 \text{Cu}(\text{CN})_2 \rightarrow 2 \text{CuCN} + (\text{CN})_2$
- c) $\text{CuCN} + 3 \text{CN}' \rightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{''''}$ 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:

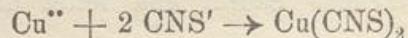


Schwefelwasserstoff fällt aus der farblosen Lösung des Kaliumcuprocyanids kein Kupfersulfid, vorausgesetzt, daß genügend Cyankalium zugegen ist (Unterschied von Cadmium). Zuweilen, namentlich wenn viel Kupfersalz zugegen ist, entsteht beim Einleiten von H_2S eine rote kristallinische Fällung von Rubeanwasserstoff; $(\text{CNSH}_2)_2$ (vgl. S. 318).

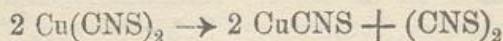
¹) K. A. Hofmann und Höchtlen, Ber. 36, 3090 (1903); H. Biltz und P. Herms, Ber. 40, 974 (1907).

²) F. P. Treadwell und C. v. Gisewald, Ztschr. anorg. Chem. 38, 98 (1904); F. Kunschert, ibid. 41, 280 (1904) und ibid. 43, 94 (1904).

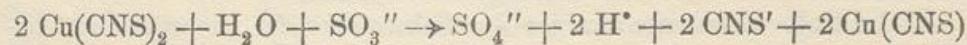
6. Rhodankalium erzeugt schwarzes Cuprirhodanid:



das allmählich unter Abgabe von Rhodan in weißes Cuprorhodanid übergeht:

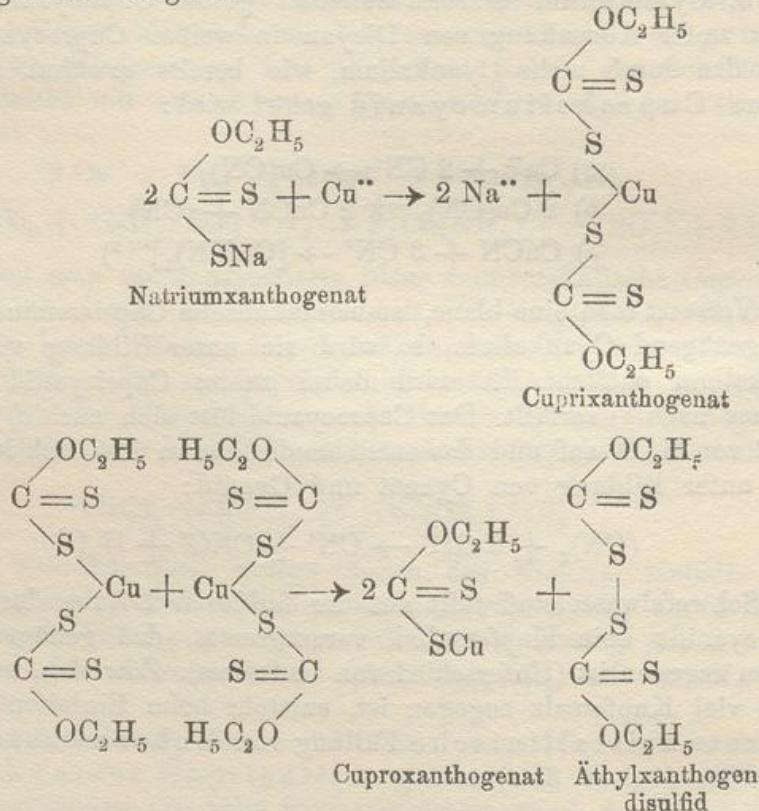


Das Cuprorhodanid entsteht sofort auf Zusatz von schwefliger Säure, da das Rhodan diese zu Schwefelsäure oxydiert:



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:

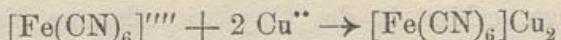


Das Natriumxanthogenat erhält man leicht, indem man Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Natronhydrat vermischt:

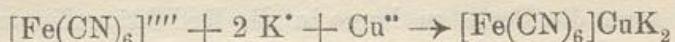


Die Alkalixanthogenate werden nicht als Reagens auf Cuprisalze gebraucht, sondern umgekehrt die Cuprisalze als Reagens auf Xanthogenate. Vielmehr benützt man sie, um Schwefelkohlenstoff in Gasgemischen nachzuweisen, indem man das Gas auf alkoholisches Natron einwirken läßt, wobei sich bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff Alkalixanthogenat bildet, das dann, nach Neutralisation mit Essigsäure, mit Cuprisalz nachgewiesen wird.

8. Ferrocyanalkalium¹⁾ erzeugt in neutraler und saurer Lösung eine amorphe, rotbraune Fällung von Cupriferrocyanid:

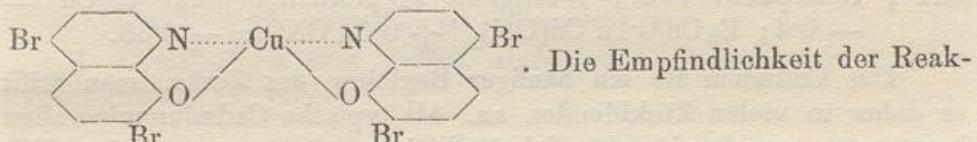


Bei Anwesenheit von Alkali beteiligt sich dieses im wechselnden Maße in der Niederschlagsbildung:



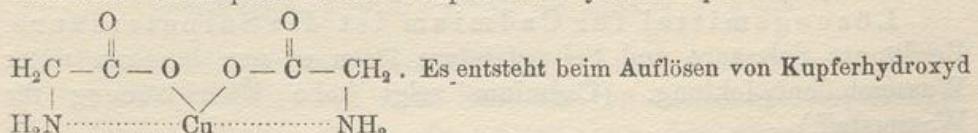
Das Cupriferricyanid ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak mit blauer Farbe (Unterschied von Molybdänferrocyanid, das sich mit gelber Farbe in Ammoniak löst). Durch Kalilauge wird es zersetzt: in der Kälte entsteht hellblaues Cuprihydroxyd und Ferrocyanalkalium, in der Hitze erhält man schwarzes Kupferoxyd (Unterschied von Uran, das sowohl mit Ammoniak als mit Alkalilaugen gelbes Uranat liefert).

9. 5,7-Dibrom-o-oxychinolin²⁾ bildet mit Cupriionen auch in mineralsaurer Lösung eine schwerlösliche Fällung von der Formel:



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:



in einer wässrigen 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.)

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 benutzt 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" = — 0.4; $E_h \text{Cd}/0.1n \text{Cd}(\text{CN})_4" + 0.5n \text{CN}' = -0.86$.

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: $3 \text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Es lässt sich gut umkristallisieren. Um es zu reinigen, fällt man die konzentrierte wässrige Lösung mit Alkohol, filtriert, wäscht mit Alkohol, und trocknet mit Filtrierpapier.

Das Cadmium ist ein silberweißes duktile 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.)

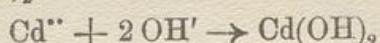
Das Cadmium bildet das braun bis schwarze Cadmiumoxyd CdO, das beim Auflösen in Säuren das farblose Cd"-Ion bildet.

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 $\text{Cd}(\text{OH})_2$



unlöslich im Überschuß. (Unterschied von Zink und Blei.)

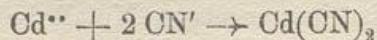
2. Ammoniak fällt ebenfalls weißes Hydroxyd, löslich im Überschuß (Unterschied von Blei) unter Bildung von komplexen Cadmiumamminverbindungen:



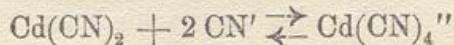
verdünnst man die Lösung der Amminsalze stark mit Wasser, und kocht, so scheidet sich das Cadmiumhydroxyd wieder aus.

3. Alkali- und Ammoniumkarbonat fallen weißes basisches Karbonat, unlöslich im Überschuß.

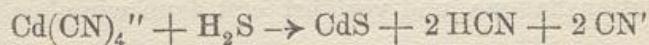
4. Cyankalium fällt weißes, amorphes Cadmiumcyanid nur aus konzentrierten Lösungen:



leicht löslich im Überschuß:



Aus der Lösung des komplexen Cadmiumcyanids erzeugen die vorwähnten Reagentien keine Fällung; Schwefelwasserstoff dagegen zersetzt es leicht unter Abscheidung von gelbem Cadmiumsulfid (Unterschied von Kupfer)



5. Schwefelwasserstoff erzeugt je nach den Versuchsbedingungen Niederschläge von allen Nuancen von kanariengelber, orangefarbener 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

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:



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).

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 benutzt 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" = — 0.4; $E_h \text{Cd}/0.1n \text{Cd}(\text{CN})_4" + 0.5n \text{CN}' = -0.86$.

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: $3 \text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Es lässt sich gut umkristallisieren. Um es zu reinigen, fällt man die konzentrierte wässrige Lösung mit Alkohol, filtriert, wäscht mit Alkohol, und trocknet mit Filtrierpapier.

Das Cadmium ist ein silberweißes duktile 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"-Ion bildet.

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 Salpetersäure¹⁾ an (auf 100 *ccm* Lösung sollten 10 bis 15 *ccm* Doppelnormalsäure 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 Trockne, versetzt mit Wasser und filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab.	Rückstand ($PbSO_4$) Man dampft auf ein kleines Volumen ein, fügt einige Kubikzentimeter verdünnter Schwefelsäure hinzu ¹⁾ und verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredampfen, verdünnt nach dem Erkalten mit wenig ²⁾ Wasser und filtriert.	Rückstand (Bi_2SO_4) Lösung $[Cu(SO_4)_2, Bi_2(SO_4)_3, CdSO_4]$ Man übersättigt die Lösung mit Ammoniak und filtriert:
Rückstand ($BiSO_4 \cdot OH$) Das Entstehen des weißen Rückstandes von $PbSO_4$ zeigt Bleian. Man kontrolliert durch die Kohlensätestäbchenreaktion: Duktiles Metallkorn, löslich in Salpetersäure, zeigt Blei an.	Rückstand ($Cu(NH_3)_4 SO_4 - [Cd(NH_3)_6]SO_4$) Der weiße Niederschlag: $BiSO_4 \cdot OH$ 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 salzaure Lösung mit einer alkalischen Lösung von Kaliumstannit versetzt. Eine schwärze Fällung (metallisches Wismut) zeigt sicher Wismut an.	Rückstand ($Cu(NH_3)_4 SO_4 - [Cd(NH_3)_6]SO_4$) 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 einer Asbeströhre, röstet sorgfältig in der oberen Oxydationsflamme und erzeugt dann auf der Porzellanschale den Oxybeschlag (Seite 222). Wird der braune Beschlag beim Befeuchten mit Silbernitratlösung blauschwarz, so ist Cadmium anwesend.
<small>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.</small>	<small>²⁾ Zu viel Wasser darf man nicht zusetzen, weil sonst das Wismut als basisches Sulfat gefällt würde.</small>	<small>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 mangelfhaft gewaschen wurde.</small>
<small>⁴⁾ Bei Gegenwart von viel Kupfer entsteht manchmal beim Einleiten von H_2S in die farblose Lösung eine rote kristallinische Fällung von Rubenwasserstoff ($CSNH_3$). (Vgl. S. 318).</small>		

Normalpotentiale $\text{As}/\text{As}^{\dots} = 0.3$; $\text{HAsO}_2/\text{HAsO}_4'' = \text{ca. } 0.58$.

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 Rotgoldgerz (AsS_3Ag_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 Moleköl (As₄).

Lösungsmittel: In Salzsäure ist Arsen unlöslich, leichtlöslich dagegen in Salpetersäure und Königswasser. Verdünnte Salpetersäure löst das Metall unter Bildung von arseniger Säure $\text{As}(\text{OH})_3$; 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 wässriger 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 Schwefelwasserstoffniederschages 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 .

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.

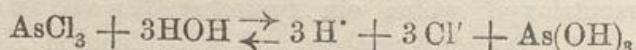
In Salzsäure löst sich das Arsentrioxyd ziemlich leicht, besonders in der Wärme, und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in wasserfreien glänzenden Oktaedern aus.

Als Säureanhydrid löst sich das Arsentrioxyd schon in ganz verdünnten Laugen, in Alkalikarbonat und in Ammoniak unter Bildung von einwertigen Arseniten:

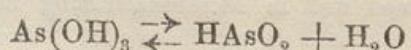


Die arsenige Säure $\text{As}(\text{OH})_3$ ist nicht beständig. Sie spaltet sehr leicht Wasser ab und geht in das Anydrid über. Die wässrige Lösung stellt eine sehr schwache Säure dar. Dissociationskonstante der ersten Stufe $K_1 = \text{ca. } 10^{-8}$.

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:



Die wässrige Lösung des Arsenchlorids enthält daher, ebenso wie die verdünnte salzaure Lösung des Trioxyds, das Arsen als arsenige Säure. Dabei ist in der Lösung noch ein labiles Gleichgewicht zwischen der orthoarsenigen und metaarsenigen Säure anzunehmen:



Wir wollen der Einfachheit halber die Reaktionen des dreiwertigen Arsen in saurer Lösung mit der orthoarsenigen Säure $\text{As}(\text{OH})_3$, in der alkalischen Lösung mit dem Metarsenition AsO_2' als dem charakteristischen Bestandteil formulieren, entsprechend den leicht darstellbaren Alkalosalzen, z. B. NaAsO_2 .

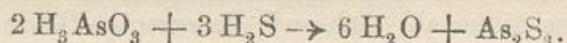
Die Sulfoarsenite wollen wir als Orthosalze formulieren, entsprechend den leicht erhältlichen $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$ mit dem AsS_3''' -Ion, respektive HAsS_3'' und $\text{H}_2\text{AsS}_3'$ je nach der Acidität.

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 salzauren Lösung von arseniger Säure verflüchtigt sich daher unter Umständen alles Arsen als Trichlorid.

Reaktionen auf nassem Wege.

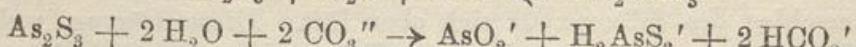
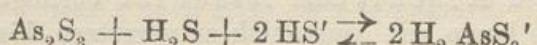
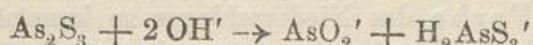
Löslichkeitsverhältnisse der Arsenite: Die Arsenite der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen Arsenite sind in Wasser unlöslich, aber löslich in Säuren.

1. **Schwefelwasserstoff** fällt aus sauren Lösungen rasch gelbes, flockiges Arsentrifulfid:



Das Arsentrifulfid 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 Arsentrifulfid bereits in den schwächsten Alkalien und Sulfoalkalien, so z. B. in Ammoniak, Ammonkarbonat und Ammonsulfid:



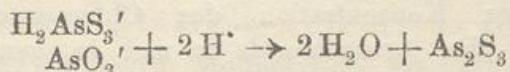
¹⁾ Durch längeres Erhitzen mit ganz konzentrierter Salzsäure wird das Arsensulfid allmählich in flüchtiges Arsenchlorid und Schwefelwasserstoff zersetzt (vgl. B. 30, 1649 [1897]).

Von Wasserstoffsperoxyd 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:



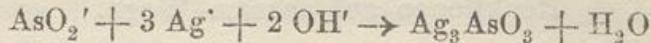
Auch beim Ansäuern eines äquimolaren Gemisches von Oxy- und Sulfoarsenit sollte die Fällung noch quantitativ sein:



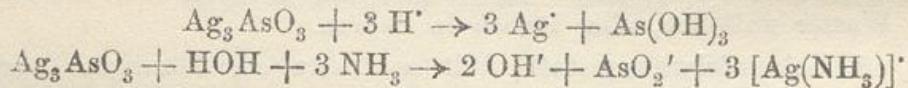
Da aber beim Ansäuern leicht etwas Schwefelwasserstoff entweicht, sichert man die vollständige Fällung des Arsens durch erneutes kurzes Einleiten von Schwefelwasserstoff.

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 Arsenäure):



löslich in Salpetersäure und Ammoniak:



Durch Kochen dieser ammoniakalischen Silberlösung scheidet sich metallisches Silber ab, während die arsenige Säure in Arsensäure übergeht.

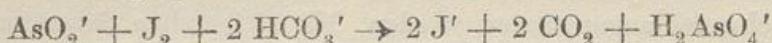
Um die Fällung quantitativ zu gestalten, muß man noch ein Alkali, am besten Ammoniak, hinzufügen. Da aber die Lösung des Arsenits bereits alkalisch reagiert, so ist es sehr schwer, den neutralen Punkt zu treffen. Meistens fügt man zu viel Alkali hinzu. Es ist daher praktischer, falls man die Fällung 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 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ enthält, wird dann zur Fällung benutzt. 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:



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:

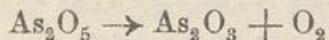


5. Zinnchlorür (Bettendorffs Probe). Fügt man zu konzentrierter Salzsäure einige Tropfen einer arsenigen Säure enthaltenden Lösung und hierauf $\frac{1}{2}$ ccm mit Zinnchlorür gesättigte konzentrierte Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit rasch braun und nach einigem Stehen scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Arsen aus.¹⁾ Erhitzen beschleunigt die Reaktion. Eine verdünnte, wässrige Lösung von arseniger Säure gibt die Reaktion nicht.

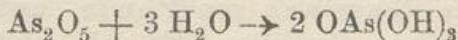
6. Natriumhypophosphit NaH_2PO_2 reduziert eine stark saure Lösung von arseniger Säure beim Erwärmen zu metallischem Arsen, das sich in kolloidaler Form ausscheidet. Sehr empfindlich.

B. Arsen(5)verbindungen.

Das Arsenpentoxyd, welches durch Erhitzen der Arsensäure erhalten wird, ist eine weiße schmelzbare Substanz, die durch Glühen in Arsentrioxyd übergeht:



In Wasser ist das Arsenpentoxyd reichlich löslich unter Bildung der Arsensäure:



welche ähnlich der Phosphorsäure stufenweise dissociert. 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).

Ion H_2AsO_4' ; in phenolphthalein-alkalischer Lösung besteht das sekundäre Arseniat mit dem Ion $HAsO_4''$. Die Werte der Dissociationskonstanten sind wie folgt:

$$K_1 = 5 \cdot 10^{-3}; K_2 = 4 \cdot 10^{-5}; K_3 = 6 \cdot 10^{-10}$$

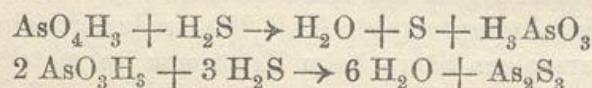
Beim Erhitzen spaltet die Arsensäure ziemlich leicht Wasser ab. Ohne Bildung von Pyroarsensäure entsteht direkt Metarsensäure $HAsO_3$, welche sich beim Lösen in Wasser rasch wieder zur Orthosäure hydratisiert.

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.

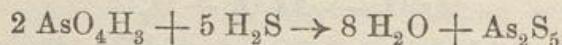
Reaktionen auf nassem Wege.

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.



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.

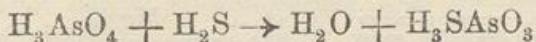
Bei Anwesenheit von viel konzentrierter Salzsäure und raschem Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte, fällt rasch alles Arsen als Arsenpentasulfid aus:



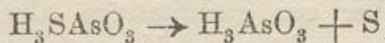
Arbeitet man mit konzentrierter, salzsaurer Lösung in der Wärme, so fällt ein Gemisch von Penta- und Trisulfid.

Dieses eigentlich Verhalten läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die konzentrierte salzsaurer 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

Schwefelwasserstoff wesentlich anders. Nach Mac Cay¹⁾ entsteht zunächst Monthionarsensäure:



die in mäßig saurer Lösung langsam zerfällt nach der Gleichung:

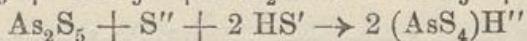
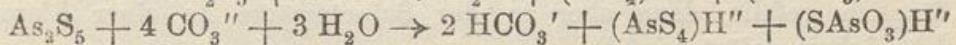
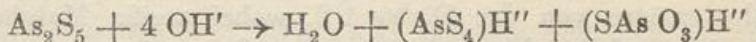


Die arsenige Säure bildet mit der Salzsäure der Lösung schon merkliche Mengen von Trichlorid, so daß mit weiterem Schwefelwasserstoff nun rasch Arsentriflussulfid gefällt wird.

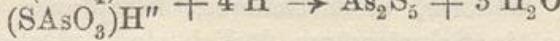
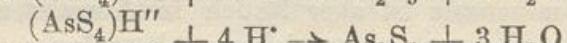
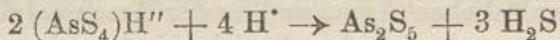
In der Hitze wird die Fällung mit vorausgehender Reduktion zur Arsen(3)stufe begünstigt.

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 Schwefel-dioxyds 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, Ammoniumkarbonat und Schwefelalkalien.

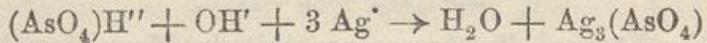


Durch Ansäuern dieser Lösungen fällt das Arsenpentasulfid wieder aus:



Durch rauchende Salpetersäure wird das Arsenpentasulfid zu Schwefelsäure und Arsensäure oxydiert, ebenso durch ammoniakalisch Wasserstoffperoxyd.

2. Silbernitrat fällt aus neutralen Lösungen schokoladebraunes Silberarseniat (Unterschied von arseniger Säure und Phosphorsäure):

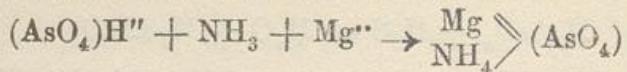


löslich in Säuren und in Ammoniak. Bei längerem Einleiten von CO_2 in die ammoniakalische Lösung fällt der Niederschlag wieder aus.

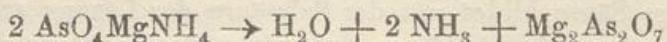
3. Magnesiumchlorid erzeugt bei Gegenwart von Salmiak

¹⁾ Z. anorg. Ch. 29, 36 (1902).

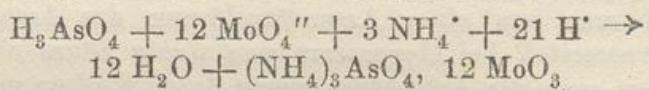
und Ammoniak eine weiße kristallinische Fällung von Magnesiumammoniumarseniat:



Dieser Niederschlag ist in ammoniakhaltigem Wasser fast unlöslich und wird daher zur quantitativen Abscheidung des Arsens benutzt. Durch Glühen geht er in Magnesiumpyroarseniat über:



4. Ammonmolybdat, in großem Überschuß, erzeugt in salpetersaurer Lösung bei Siedehitze eine gelbe kristallinische Fällung von Ammoniumarsenmolybdat:



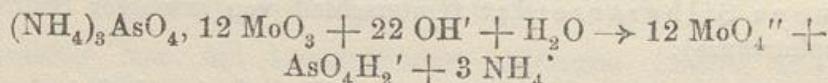
Noch schwerer löslich als das Ammoniumarsenmolybdat sind das entsprechende Rubidium- und besonders das Cäsiumsalz.

Die als Reagens verwendete Ammonmolybdatlösung wird wie folgt bereitet: Man löst 150 g käufliches Ammonmolybdat: $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = 3 (\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4 + 4 \text{H}_2\text{MoO}_4$ 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 Ammonmolybdat's zur Fällung der Arsensäure verwenden.²⁾

Auch in Alkalien und Ammoniak löst sich das Ammonsalz der Arsenmolybdänsäure mit Leichtigkeit auf:



aus welcher Lösung die Arsensäure mittels Magnesiumchlorid als weißes kristallinisches Magnesiumammoniumarseniat gefüllt wird.

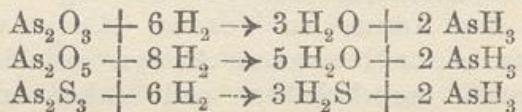
¹⁾ Häufig scheiden sich aus dieser Lösung gelbe Krusten von Molybdänsäure ($\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) ab.

²⁾ Durch Zusatz einer konzentrierten Ammonnitratlösung nimmt die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich zu.

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 herühren 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.



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 $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg As}$ 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 Glaskugel, 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.

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. Hefti³⁾ 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.

zurückgehalten wurde. Man kann so Mengen As_2O_3 bis zu 0.0005 mg sicher nachweisen. Das beste Aktivierungsmittel aber ist Kupfer in Form einer Zinkkupferlegierung, die wie folgt bereitet wird:¹⁾ 20 g Kahlbaum'sches Zink („für forensische Zwecke“) werden in einem kleinen hessischen Tiegel geschmolzen. In das flüssige Metall röhrt 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:



Durch den elektrischen Strom werden Arsenite, nicht aber Arseniate, in alkalischer Lösung reduziert. Es lassen sich daher nach E. Covelli²⁾ Arsenite neben Arsenaten nachweisen.

Erwähnen will ich noch, daß gewisse Schimmelpilze, namentlich *Penicillium brevicaule*, die Fähigkeit besitzen, flüchtiges Äthylkakodyloxid ($[As(C_2H_5)_2]_2O$)³⁾ zu bilden, das durch einen knoblauchartigen Geruch ausgezeichnet ist, wenn der Nährboden auch nur Spuren von Arsen in löslicher Form enthält. Unlösliche Arsenate entwickeln bei Gegenwart obiger Pilze kein Äthylkakodyloxid.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.

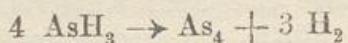
²⁾ Ch. Ztg. 1909, S. 1209.

³⁾ B. 47, 2640 (1914).

⁴⁾ B. 1914, S. 2641.

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:



Beim Erhitzen an der Luft verbrennt er zu Wasser und Arsentrioxyd. Durch festes Jod wird er unter Bildung von Jodwasserstoff in Arsenjodid verwandelt:



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 wässrige 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. Lockemann²⁾ 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 kühlte 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.

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

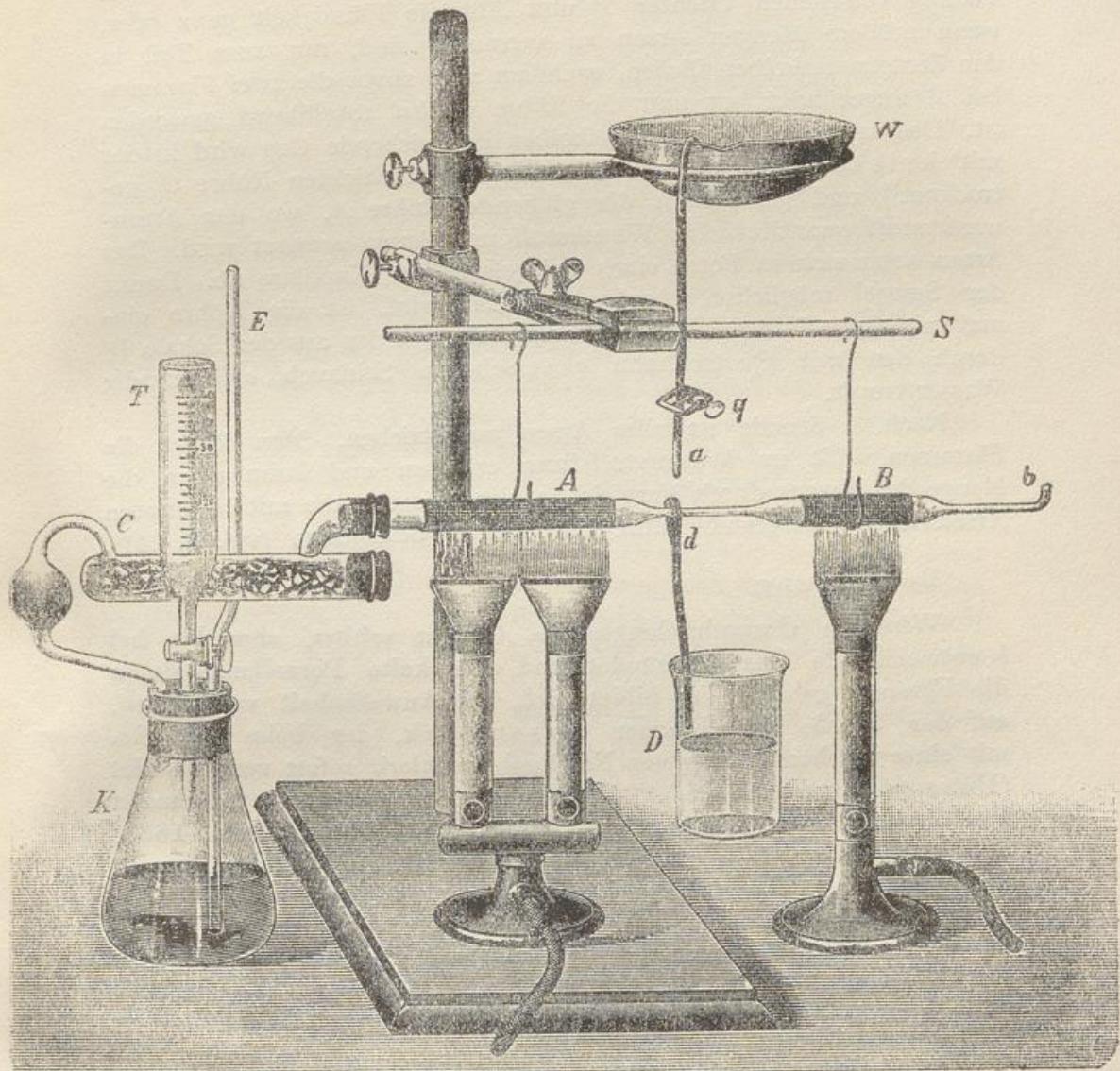


Fig. 21.

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 Arsen-spiegel, so sind die Reagentien rein und man schreitet zu dem eigentlichen Versuch.

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* getrocknet¹⁾ 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 Gasentbindungsrohre *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 Glaswollebüschchen 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 alkalisches 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 NaCO₃ und Abfiltrieren des CaCO₃ 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 hieron ist wohl darin zu suchen, daß durch die Einwirkung des CO₂ der Luft sich Chlor entwickelt, das durch Hydrolyse in HOCl und HCl zerfällt, wodurch die Lösung sauer wird.

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 Arsen-
spiegel. Man hält die Röhre
schräg und erhitzt über einer
kleinen Flamme, wodurch
das Arsen durch die ein-
strömende Luft zu Arsen-
trioxyd verbrennt, unter Ver-
breitung des charakteristi-

schen Knoblauchgeruches, den man am oberen weiten
Ende der Röhre bei Anwesenheit von nur $\frac{1}{100}$ mg
Arsentrioxyd deutlich wahrnehmen kann. Nach dem
Erkalten der Röhre setzt sich das gebildete Arsentrioxyd
bei α an der Glaswandung in Form von diamant-
glänzenden Oktaedern an, die man mit der Lupe,
oft sogar mit bloßem Auge, deutlich erkennen kann.

Schon diese drei Daten: Metall-
spiegel, 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 Her-
fließenlassen der Säure, fügt noch 6—10
Tropfen destilliertes Wasser hinzu und
leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei
gelbes Arsentrisulfid entsteht.

Den Schwefelwasserstoff ent-
wickelt man am besten aus einer Lösung
von Schwefelnatrium durch Einfüßen-
lassen in verdünnte Schwefelsäure,
wie in Fig. 23 angedeutet wird.
In dem oberen Teile des Reagenzglases



Fig. 22.

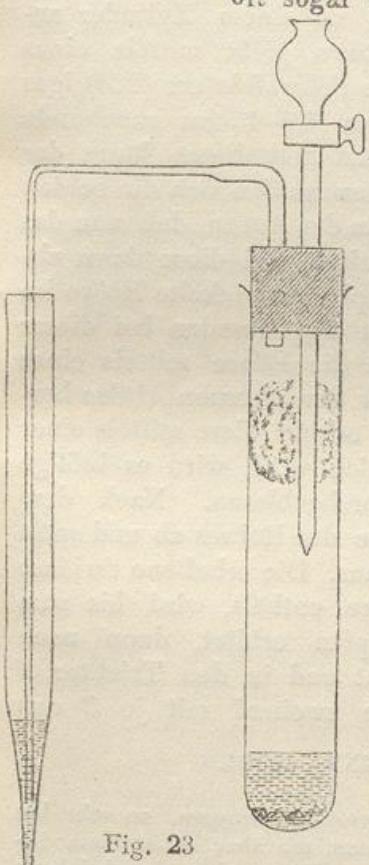


Fig. 23

befindet sich ein Bausch Watte, welcher verhindert, daß Flüssigkeits-
teile durch Überspritzen in die Arsenlösung gelangen.

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. Sangers¹⁾ 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 langstielen 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 1½ 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.

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 $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ 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:

Angewandte cm^2 Tapete	Gewicht des Extrakts	Gewicht des verwendeten Extrakts	Gewicht des erhaltenen Spiegels	Gesamt- menge 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.

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 Billeter²⁾ 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 $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf 230°. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben.

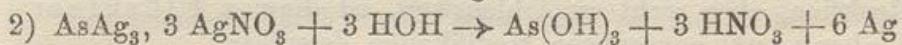
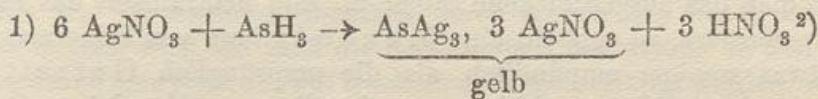
Bei Harn verfährt man etwas anders. Man verdampft nicht ganz zur Trockene, sondern bis zur Sirupkonsistenz, streicht den Sirup auf ein Schiffchen, das man in die Einschmelzröhre gleiten läßt. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben. Für weitere Methoden

¹⁾ Panzer, Chem. Zentralbl. 1903, II, S. 821.

²⁾ O. Billeter und E. Marfurt, Helv. 6, 771 (1923).

zum Nachweis von Arsen in organischen Substanzen siehe O. Billeter und E. Marfurt, I. C.

2. Die Gutzeitsche Arsenprobe¹⁾ 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:



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.

Watte
AgNO₃
Papier
Watte

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 Phosphorwasserstoff³⁾ 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, $\text{AsAg}_3, 3 \text{ AgNO}_3$ nicht, weil dieselbe durch das Wasser sofort zersetzt wird:



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

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.

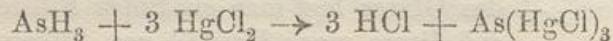
Es werden unter diesen Umständen für je 1 AsH_3 , 8 Ag abgeschieden:



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 Flückiger¹⁾ und Lehmann²⁾ angegebene Modifikation derselben.

Statt Arsenwasserstoff auf Silbernitrat lassen sie ihn auf Merkurichloridpapier³⁾ 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:



und dann durch weitere Einwirkung des AsH_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 ersten 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 Probe⁶⁾ 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 Filterpapier mit einer alkoholischen Lösung von Merkurichlorid, verdunstet den Alkohol und wiederholt die Operation 4—5 mal.

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.

Taucht man in eine salzaure 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. Arsenäsäure 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 Arsenpiegel 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 Beschlagens, der, mit Natriumhypochloritlösung be-

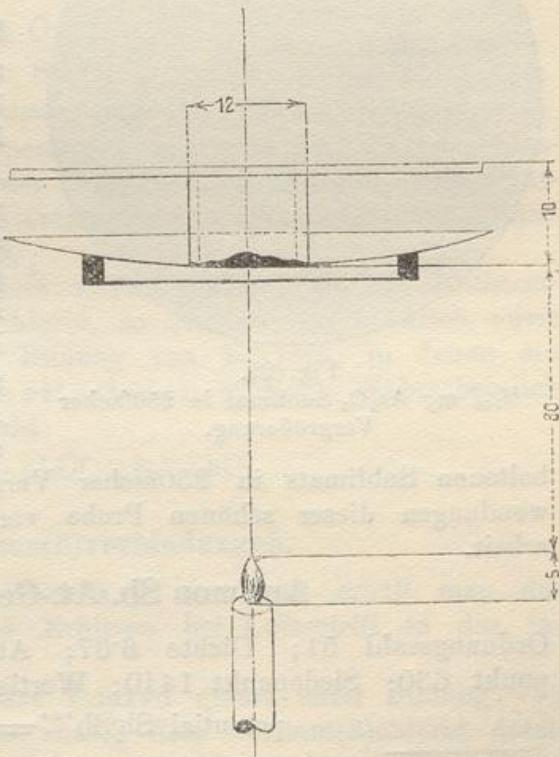
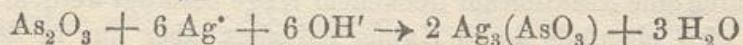


Fig. 25.

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 $(\text{AsO}_3)\text{Ag}_3$, die auf Zusatz von mehr Ammoniak verschwindet (Unterschied von Antimon):



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 Toggenburg²⁾ sehr gute Dienste, namentlich, wenn das Arsen als Arsentrioxyd vorhanden ist. Man mischt die

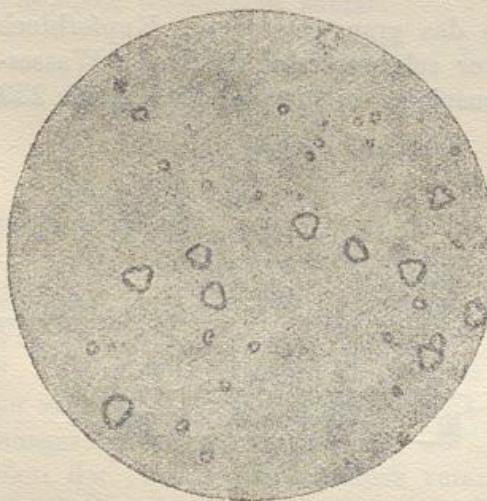


Fig. 26.
 $\frac{1}{100}$ mg As_2O_3 -Sublimat in 250facher Vergrößerung.

haltenen Sublimats in 250facher Vergrößerung. Für weitere Anwendungen dieser schönen Probe verweise ich auf die Originalarbeit.

Antimon Sb. At.-Gew. = 121.8.

Ordnungszahl 51; Dichte 6.67; Atomvolumen 18.3; Schmelzpunkt 630; Siedepunkt 1440; Wertigkeit 3 (4) und 5; Normalpotential $\text{Sb}/\text{Sb}^{++} = \text{ca. } + 0.1$.

¹⁾ Vgl. Seite 238, Fußnote 2.

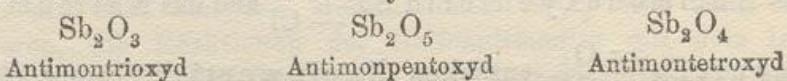
²⁾ Schweiz. Wochenschrift für Chem. u. Pharm. 1909, Nr. 52, S. 1.

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 Antimonoxy-sulfid, ein Körper, der sich bei der Fällung des Antimons mit H_2S aus wässriger 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 Rotguldigerz (SbS_3) Ag_3 erwähnt sein möge.

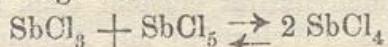
Das Antimon ist ein silberweißes, sprödes Metall. Lösungsmittel für Antimon ist das Königswasser, durch welches es in Chlorid verwandelt wird. Salpetersäure greift Antimon an, unter Bildung von Antimontrioxyd Sb_2O_3 , das von einem Überschuß der Säure weiter zu Pentoxyd Sb_2O_5 oxydiert wird, das in 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:



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 salzaure 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:

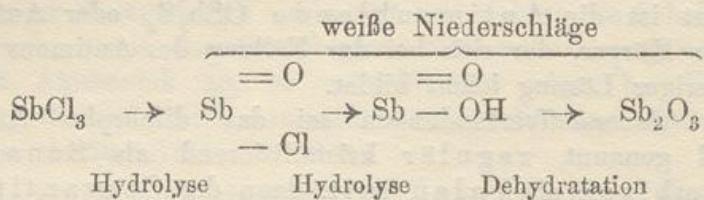


A. Antimon(3)verbindungen.

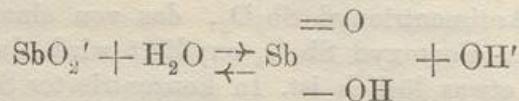
Durch Verbrennen des Metalls an der Luft erhält man das Trioxyd, das durch stärkeres Erhitzen bei Luftzutritt in das indifferente Sb_2O_4 übergeht.

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 $SbOCl$.

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:



Die weißen Niederschläge lösen sich in verdünnter Alkalilauge unter Bildung von Salzen der metantimonigen Säure, den Metantimoniten, welche in wässriger Lösung die SbO_2' -Ionen bilden. Auch die Antimonite werden durch Wasser leicht hydrolysiert:

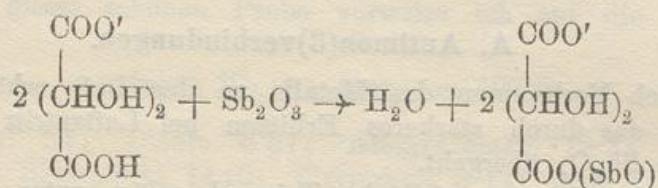


Das Antimonoxychlorid $\text{Sb} \begin{array}{c} =\text{O} \\ -\text{Cl} \end{array}$ und das Natriummetantimonit $\text{Sb} \begin{array}{c} =\text{O} \\ -\text{ONa} \end{array}$ enthalten die einwertige Gruppe $\text{Sb} \begin{array}{c} =\text{O} \\ / \end{array}$, die man als Antimonylgruppe bezeichnet.

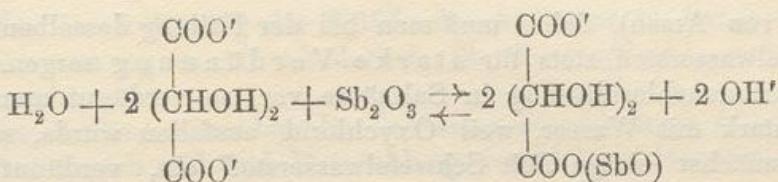
In den Salzen des dreiwertigen Antimons tritt dieselbe häufig auf.

Weit beständiger gegen Hydrolyse als die Antimon(3)salze der Mineralsäuren sind Antimonylverbindungen von organischen Oxyäuren. Besonders wichtig ist das Kaliumantimonyltartrat. Mit Laugen scheidet es erst bei $\text{p}_\text{H} = \text{ca. } 8$ antimonge Säure ab, mit Salzsäure wird erst bei $\text{p}_\text{H} = \text{ca. } 3$ Antimonylchlorid gefällt.

Das Kaliumantimonyltartrat entsteht beim Kochen einer Lösung von Kaliumhydrotartrat (Weinstein) mit Antimontrioxyd:



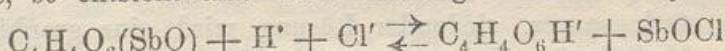
Beim Kochen von Antimontrioxyd mit einer Lösung von Seignettesalz ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), wird solange Antimontrioxyd gelöst, bis die Lösung phenolphthaleinalkalisch ist:



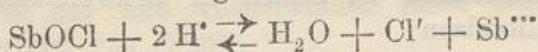
Dadurch ist bewiesen, daß das Antimonyl komplex an die Weinsäure gebunden ist.

100 g Wasser lösen bei 21° C 7.94 g Kaliumantimonyltartrat (Brechweinstein¹⁾).

Versetzt man eine wässrige Lösung von Brechweinstein mit Salzsäure, so entsteht eine weiße Fällung von Antimonylchlorid:



die durch mehr Säure leicht gelöst:



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

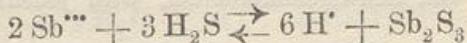
Ion des Metasalzes $\text{Sb}=\text{S}'$. Außerdem existieren wohl auch noch die Ionen SbS_2' , $\text{Sb}_2\text{S}_5'''$ und $\text{Sb}_4\text{S}_7'''$, denen eine Reihe von gut kristallisierenden Salzen entsprechen.

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:



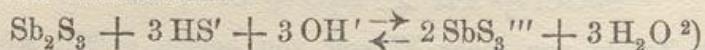
Wie in der Gleichung angedeutet, ist das Antimontrisulfid in Salzsäure löslich, in konzentrierter Säure (1 : 1) sehr leicht (Unter-

¹⁾ Brechweinstein kristallisiert aus wässriger Lösung mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}(\text{SbO}) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

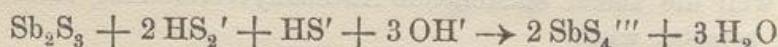
schied von Arsen), daher muß man bei der Fällung desselben durch Schwefelwasserstoff stets für starke Verdünnung sorgen. Liegt eine Antimonchloridlösung in Salzsäure vor, so verdünnt man nicht sofort stark mit Wasser, weil Oxychlorid ausfallen würde, sondern leitet zunächst einige Zeit Schwefelwasserstoff 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⁾

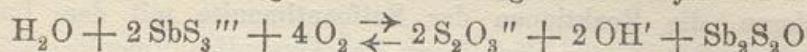
Das Antimontrisulfid ist löslich in Schwefelammonium, unter Bildung von Sulfosalzen:



Bei Anwendung von gelbem Schwefelammonium entstehen Ammoniumsalze der Orthothioantimonsäure:



Durch längeres Kochen des Ammoniumsulfoantimonits an der Luft scheidet sich häufig das stark rot gefärbte Oxsulfid aus:

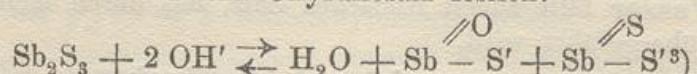


Durch Kochen von Antimonchlorid mit Natriumthiosulfat erhält man ebenfalls das Oxsulfid:



das sich beim Erwärmen mit Schwefelammonium wieder zu Sulfosalz löst.

Auch in Kali- oder Natronlauge ist das Antimonsulfid unter Bildung von Sulfosalz und Oxsulfosalz löslich:



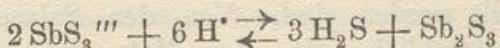
¹⁾ Vortmann und Metzel, Z. anal. Ch. 44, 526 (1905).

²⁾ Dieses Triammoniumsulfosalz ist nicht isoliert worden; man kennt nur das Monometallsalz $\text{Sb} = \overset{\text{S}}{\text{SNH}_4}$ in festem Zustand. In Lösung, besonders bei Gegenwart von viel Schwefelammonium, wird jedenfalls das Ion SbS_3''' vorhanden sein.

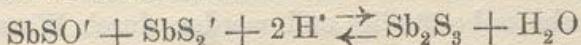
³⁾ Häufig findet man die Angabe, daß beim Lösen von Sb_2S_3 in Kalilauge ein Gemisch von Sulfo- und Oxsalz entsteht. Dies kann kaum richtig sein, denn die Alkaliantimonite werden leicht durch Wasser in Kalilauge und Oxyhydrat gespalten und das letztere scheidet sich aus. Obige Lösung kann sehr stark mit Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben, folglich enthält sie kein Antimonit.

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:



Die Lösung des Sulfids in Kalilauge scheidet ebenfalls auf Säurezusatz wieder Sulfid aus:



4. Zink fällt aus Antimonverbindungen metallisches Antimon. Man bringt die salzaure 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 salzauren Antimonlösungen leicht metallisches Antimon ab.

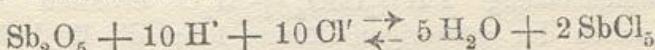
5. Jodkalium setzt mit Antimontrioxydverbindungen in salzaurer Lösung kein Jod in Freiheit (Unterschied von Antimonpentoxyd).

6. Jodlösung wird von einer schwach alkalischen Brechweinsteinlösung unter Reduktion zu Jodion entfärbt.

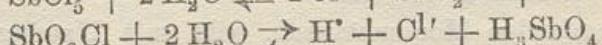
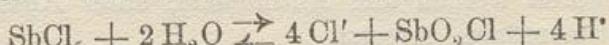
B. Antimon(5)verbindungen.

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:

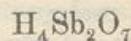
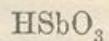
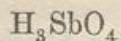


Versetzt man diese Lösung mit Wasser, so entsteht zunächst eine weiße Fällung von Antimonoxychlorid SbO_2Cl , das durch mehr Wasser in der Hitze leicht in Antimonsäure übergeht:



Weinsäure verhindert die Fällung des Pentachlorids durch Wasser, weil das Oxychlorid, wie das SbOCl (Seite 249), in Weinsäure löslich ist.

Das Antimonpentoxyd ist ein Säureanhydrid, von dem sich, wie vom Phosphorpentoxyd, drei Säuren ableiten,



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 $K_4Sb_2O_7$.

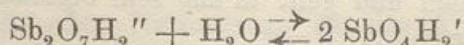
Das zuerst entstandene Orthosalz ist durch das Wasser wie folgt zersetzt worden:



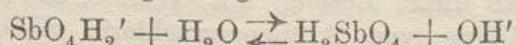
Da die Pyroantimonsäure eine ganz schwache Säure ist, hydrolysiert das zerfließliche Kaliumsalz $K_4Sb_2O_7$ schon beim Lösen in kaltem Wasser zu $K_2H_2Sb_2O_7$ ¹⁾, welches ein körniges, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver darstellt. In Wasser von 40° bis 50° löst es sich reichlich auf und wir benützen diese Lösung zur Prüfung auf Natrium.



Kocht man das körnige Kaliumsalz anhaltend mit viel Wasser, so nimmt es allmählich Wasser auf und geht in das leicht lösliche Monometallsalz der Orthoantimonsäure über:



das beim Verdampfen der Lösung als gummiartige Masse von der Zusammensetzung $2 KH_2SbO_4 + H_2O$ erhalten wird, durch längeres Kochen der wässrigen Lösung führt die Hydrolyse schließlich zur Bildung weißer pulveriger Antimonsäure:



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 $K_2H_2Sb_2O_7 + 6 H_2O$.

Zur Bereitung eines empfindlichen Reagens auf Natrium verfährt man wie folgt:

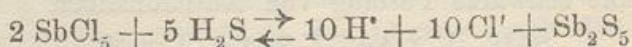
Man versetzt das käufliche Kaliumantimonat, das oft stark mit Antimonit verunreinigt ist, mit konzentrierter Salpetersäure und kocht, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, gießt die Säure ab, wäscht die ungelöste, schwere, pulverige Antimonsäure durch Dekantation mit Wasser und kocht mit doppelt normaler Kalilauge mehrere Minuten. So erhält man das saure, körnige Kaliumsalz ganz rein. Man kühlt ab, schüttelt¹⁾ und filtriert. Das erhaltene Filtrat reagiert sofort mit einem Tropfen irgend einer normalen Natriumsalzlösung.

Reaktionen der Antimon(5)verbindungen auf nassem Wege.

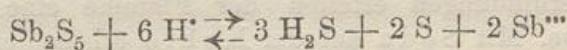
Man verwende eine Lösung des gereinigten Kaliumantimonats in Salzsäure.

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 $SbO_2S_2^{''''}$.

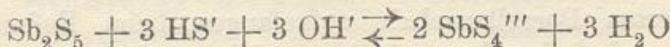
1. Schwefelwasserstoff fällt aus mäßig sauren Lösungen orangefarbenes Pentasulfid:



Das Antimonpentasulfid ist in starker Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Bildung von Trichlorid und Abscheidung von Schwefel löslich:

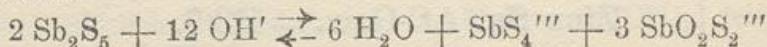


Ferner löst es sich wie das Trisulfid bei einer Alkalität von p_H ca. 11 in Schwefelalkalien und in Alkalien, nicht aber in Ammonkarbonat. Bei der Behandlung mit Schwefelalkalien entstehen Sulfosalze:

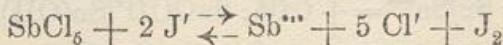


die durch Säuren unter Abscheidung des Pentasulfids und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Alkalien lösen das Pentasulfid unter Bildung von Sulfosalz und Oxysulfosalz:



2. Jodwasserstoff reduziert Antimonpentoxydverbindungen in saurer Lösung zu Antimontrioxydverbindungen unter Abscheidung von Jod:



¹⁾ Kaliumpyroantimonat bildet leicht übersättigte Lösungen.

(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 Antimonsleck, der beim Betupfen mit Natriumhypochloritlösung nicht verschwindet (Unterschied von Arsen, vgl. S. 238).

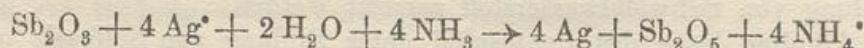
Läßt man Antimonwasserstoff auf Silbernitratlösung¹⁾ einwirken, so entsteht eine schwarze Fällung von Antimonsilber.



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:



Zinn Sn. At.-Gew. = 118.7.

Ordnungszahl 50; Dichte 7.28; Atomvolumen 16.3; Schmelzpunkt 231.8°; Siedepunkt 2275°; Wertigkeit 2 und 4; Normalpotential $\text{Sn}/\text{Sn}^{\bullet\bullet} = -0.10$; $\text{Sn}/\text{Sn}^{\bullet\bullet\bullet} = +0.05$; $\text{SnOOH}'/\text{Sn}(\text{OH})_6^{\bullet\bullet} = \text{ca.} -0.85$.

¹⁾ Festes Silbernitrat wird durch SbH_3 zuerst gelb, dann schwarz gefärbt, genau wie durch Arsenwasserstoff (s. S. 243).

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_4ZrO_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 röhrt rasch mit einem Pistill um. Bei ca. 200°C wird es spröde und liefert ein feines Pulver.

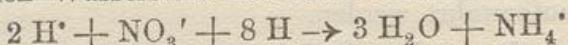
Das Zinn löst sich in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung zu zweiwertigem Stannochlorid, SnCl_2 .

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.

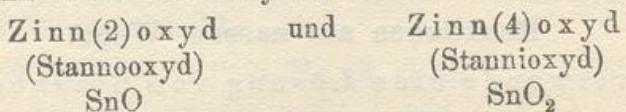
Das Ammonium entsteht in der Lösung durch die Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs auf das Nitration:



In heißer konzentrierter Schwefelsäure geht das Zinn vierwertig in Lösung, wobei die Schwefelsäure von dem freiwerdenden Wasserstoff zu Schwefeldioxyd reduziert wird:



Das Zinn bildet zwei Oxyde:



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^{II} . Vom Zinn(4)oxyd, das selbst in Säuren unlöslich ist [löslich ist das Hydrat $\text{Sn}(\text{OH})_4$] leiten sich die Stannionen Sn^{***} ab.

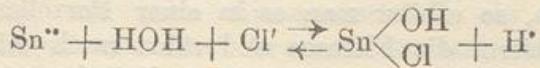
In verdünnten Laugen lösen sich Stannosalze unter Bildung von einwertigen Stanniten, die ein dem Zinkat analoges Anion geben:

$\text{Sn}^{\text{II}}\text{O}^{\text{I}}$. Die Stannosalze lösen sich in Laugen zu den zweiwertigen Stannaten, die ein den Platinaten analoges Anion bilden: $\text{Sn}(\text{OH}_6)^{\text{II}}$.

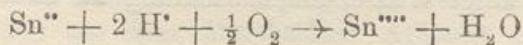
A. Stannosalze.

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: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das sogenannte Zinnsalz, ist das wichtigste Stannosalz des Handels. Die wässrige Lösung wird einerseits leicht hydrolysiert unter Abscheidung von basischem Salz nach:



Andererseits wird sie leicht durch den Luftsauerstoff zu Stannosalz oxydiert:



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 salzaure Lösung unter Luftabschluß aufbewahrt werden.

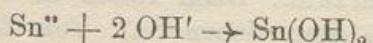
Zu einem sehr starken Reduktionsmittel werden Zinn(2)salze in alkalischer Lösung, worin das zweiwertige Zinn als Stannition $\text{Sn}^{''}/\text{OH}$

$\text{Sn}^{''}/\text{O}'$ und das vierwertige Zinn als Stannation $\text{Sn}(\text{OH})_6^{''''}$ vorhanden sind. Siehe die Normalpotentiale.

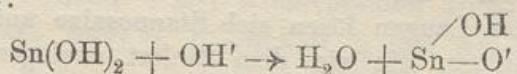
Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Stannochlorid.

1. Alkalihydroxyde erzeugen eine weiße, gallertartige Fällung von Stannohydroxyd:

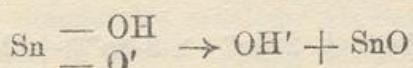


die leicht im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist, unter Bildung des Stannitions:

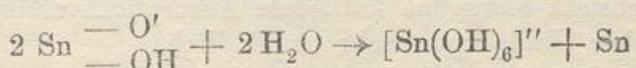


Das Hydroxyd löst sich aber auch, infolge seines amphoteren Charakters, leicht in Chlorwasserstoffsäure.

Aus verdünntem Kalihydroxyd scheidet sich nach längerem Stehen, rascher beim Erhitzen, braunschwarzes bis schwarzes Stannooxyd ab:



Aus ganz konzentrierten Laugen scheidet fast nur schwarzes metallisches Zinn aus:



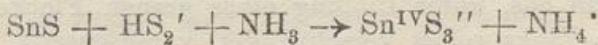
2. Ammoniak und Alkalikarbonate fällen weißes Hydroxyd, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels.

3. Schwefelwasserstoff erzeugt in nicht zu saurer Lösung eine braune Fällung von Stannosulfid:

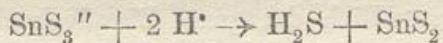


leicht löslich in starker Salzsäure; daher fällt bei Anwesenheit von viel Salzsäure kein Stannosulfid. Verdünnt man aber die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung stark mit Wasser, so fällt es vollständig aus.

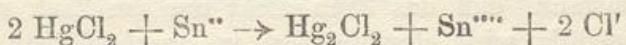
In Ammoniak und Ammonkarbonat ist das Stannosulfid unlöslich (Unterschied von Arsen), ebenso in farblosem Schwefelammonium (Unterschied von Arsen und Antimon), dagegen leicht löslich in gelbem Schwefelammonium¹⁾, unter Bildung von Ammoniumsulfostannat.



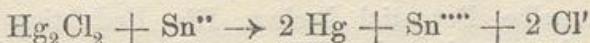
Säuert man diese Lösung mit irgend einer Säure an, so fällt gelbes Stannisulfid aus:



4. Mercurichlorid erzeugt in Stannosalzlösungen eine weiße Fällung von Mercurochlorid:



Ist aber das Zinnchlorür im Überschuß vorhanden, so wird das Mercurochlorid zu grauem Metall reduziert:



¹⁾ Als charakteristisches Ion für:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ schreiben wir HS' wegen der vollständigen Hydrolyse der ersten Stufe;
 Na_2S " " $\text{HS}' + \text{OH}'$ in schwach alkalischer Lösung;
 Na_2S " " S'' in stark alkalischer Lösung.

Analog für die Alkalidisulfide:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ schreiben wir HS_2' ;
 Na_2S_2 " " $\text{HS}_2' + \text{OH}'$ in schwach alkalischer Lösung;
 Na_2S_2 " " S_2'' in stark alkalischer Lösung.

5. Goldchlorid. Versetzt man eine verdünnte, schwach saure Aurichloridlösung mit einer Spur von Zinnchlorür, so bildet sich fein verteiltes metallisches Gold:



Das gebildete Zinnchlorid wird durch Hydrolyse weitgehend in kolloidale Zinnsäure übergeführt, die mit dem Gold eine purpurrote, in der Durchsicht blaugrüne kolloidale Adsorptionsverbindung bildet, Cassiuscher Goldpurpur, sehr empfindlich.

Nach mehrtagigem Stehen setzt sich der Purpur als dunkel violettrottes 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 Cassiusche 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 Stannsalzlösungen 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 Zink³⁾, 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 woderselbe 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.

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.

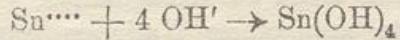
Bei Zugabe von wenig Wasser erstarrt das SnCl_4 unter Bildung von kristallinischen Hydraten, deren Lösung nun den Strom leitet. Der Bildung des Elektrolyten geht hier sehr deutlich die Bildung von Salzhydraten voraus. Das mit 5 H_2O kristallisierende Salz ist ein wichtiges Handelssalz. Es wird in der 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 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ gebildet werden, so entstehen mit Fluorion die analogen Fluorstannate mit dem Anion SnF_6^{2-} und in konzentrierter Chloridlösung die Chlorostannate mit dem Anion SnCl_6^{2-} ,¹⁾ das dem Platination PtCl_6^{2-} entspricht. Während das Chloroplatinat aber sehr beständig ist, wird das Chlorostannat leicht durch Hydrolyse zu Chlorion 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ wird in der Färberei unter dem Namen Pinksalz als Beize verwendet.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Alkalihydroxyd fällt aus Stannisalzlösungen gallertiges Hydroxyd:



leicht löslich in Salzsäure. Der lufttrockene Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Sn}(\text{OH})_4$ verliert über Schwefelsäure 1 Mol Wasser. Das resultierende $\text{SnO}(\text{OH})_2$,²⁾ ist in Salzsäure viel schwerer löslich als das ursprüngliche $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

Das primär gebildete Zinn(4)hydrat, welches durch seine leichte

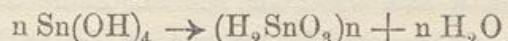
¹⁾ Seubert, B. B. 20 (1887), S. 703. Ferner: Bellucci und Parravano, Z. f. anorg. Ch. 45 (1905), S. 156.

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:



Als Bindeglied zwischen den einzelnen Primärteilchen wird man sich Sauerstoffbrücken vorzustellen haben.

Dieser Vorgang der Wasserabgabe eines Oxyhydrates, 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 stöchiometrischen 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 Oxyhydrate 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.

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. Mecklenburg¹⁾ vermag anwesendes $\text{Sn}(\text{OH})_4$ die Fällung merklich zu hemmen, indem die α -Zinnsäure als Schutzkolloid wirkt.

4. Adsorption von Phosphorsäure. Frischgefallte 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 adsorbiert 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).

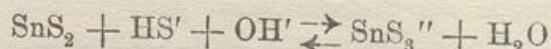
5. Umwandlung in a-Zinnsäure. Durch längeres Kochen von b-Zinnsäure mit konzentrierter Säure oder Kalilauge geht diese allmählich in a-Zinnsäure über.

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:



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.

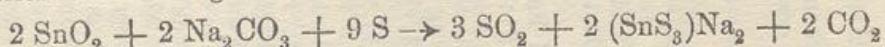
8. Mercurichlorid erzeugt in Stannosalzlösungen keine Fällung.

Das in der Natur vorkommende Dioxyd und das stark geäugtigte Dioxyd 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 Stannychloridlösung mit H_2S und erhitzt in einer Druckflasche im Wasserbade, so scheidet sich das Zinn sehr rasch als grüngelb gefärbtes Sulfid ab.

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 kalzinerter 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:



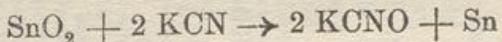
Waren Eisen, Blei, Kupfer oder überhaupt Metalle, deren Sulfide Sulfobasen sind, zugegen, so bleiben diese beim Behandeln mit Wasser ungelöst und werden durch Filtration vom Zinn getrennt.

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.



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.



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 Lüftrohr 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-

Trennung der Sulfosäuren von den Sulfobasen und voneinander.

Es seien sämtliche Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe als frisch gefallte Sulfide vorhanden. Man bringt den gewaschenen Niederschlag in eine Porzellanschale, übergießt mit gelbem¹⁾ Schwefelammonium, erwärmt gelinde während kurzer Zeit unter beständigem Umrühren und filtriert:

Tabelle VI.

Rückstand kann enthalten:
 $\text{HgS} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{CuS} - \text{CdS}$
 Die Verarbeitung dieses Rückstandes geschieht nach Tabelle V, S. 224.

Lösung AsS_4''' , SbS_4''' , Sns_3'''	* Lösung enthaltend $\text{Sb Cl}_3 + \text{Sn Cl}_4$
<p>Man verdünnt die Lösung stark mit Wasser und fügt Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu (Prüfen mit Lacknuspapier), kocht, läßt die ausgefällten Sulfide sich absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, filtriert und wäscht den Rückstand. Zur Trennung von Arsen-, Antimon- und Zimtsulfid wendet man eine der nachstehenden Methoden an.</p> <p>1. Man kocht den Rückstand, bestehend aus den drei Sulfiden, welche im meist stark mit Schwefel verunreinigt sind, mit starker Salzsäure (1:1) bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung (Prüfen mit Bleipapier) und filtriert.</p>	<p>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 unlösliches schwarzer Flecken 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 Platin mit dem Zink zu lösen, mit destill. Wasser ab, entfernt das Zink, indem man etwa anhaftendes Zinn an das Platinblech anstreift, 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.</p>

2. Man erwärmt das Gemenge der 3 Sulfide, das immer Schwefel enthält, mit einer Lösung von Ammonkarbonat und filtriert:

Rückstand	Lösung
$Sb_2S_3 - SnS_3 - S$ ch w e f e l . 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 Arsen- sulfid ausfällt, welches die Anwesenheit des Arsens anzeigt. Um Arsen noch sicherer zu kon- statieren, führt man das Sulfid in Arsenäsäure über mittels ranchender Salpetersäure, wie sub 1 ange- geben und erzeugt den Magnesiumammoniumarseniat- Niederschlag. Die Überführung des Arsenulfids in Arsenäsäure läßt sich, statt mit rauh. HNO_3 , noch besser durch Lösen derselben in ammoniakalischem Wasserstoff- peroxyd bewerkstelligen. Aus dieser Lösung fällt Magnesiumchlorid oder auch Magnesiumsulfat $MgNH_4AsO_4 + 6 \text{ aq.}$ Zur Sicherheit prüft man noch den Magnesium- niederschlag auf trockenem Wege, durch Erzeugen des Oxydbeschlages auf der Porzellanschale (siehe Seite 246) und durch Prüfen derselben mit Silber- nitrat 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 Kohlen-sodastäbchen 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 Sulfo-basen 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 $\text{Au}/\text{Au}^{\cdot} = 1\cdot5$; $\text{Au}/\text{Au}^{\cdot\cdot} = 1\cdot3$.

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 $(\text{Au}, \text{Ag})_2 \text{Te}$ und im Blättererz $(\text{Pb}, \text{Au})_2(\text{TeSSb})_3$.

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 Karat²⁾, 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 = $10 \cdot 100 / 24 = 41\cdot7\%$.

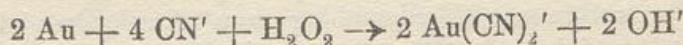
Salpetersäure rasch entziehen zu können, muß der Goldgehalt unter 25% bleiben. Durch Legierung des Goldes mit Silber ändert sich die Farbe von gelb über grüngelb nach weiß, durch die Legierung mit Kupfer über rötlichgelb nach rot. Durch Legierung mit Nickel wird die Farbe schon bei Zugabe von 10% platinfarbig. 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 Äther¹⁾.

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:



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 Oxyde³⁾:

Aurooxyd



Aurioxyd



Beide Oxyde sind sehr zersetzblich 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.

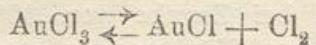
¹⁾ Vgl. F. Mylius, Z. anorg. Ch. 70, 211 (1911). Siehe daselbst auch die Löslichkeit anderer Metallchloride in Äther.

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. McCann ghey, 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^{++} sich sehr rasch umsetzen nach $2 \text{Au}^{++} \rightarrow \text{Au}^{+++} + \text{Au}^+$, spielt für den Analytiker keine Rolle und ist daher hier nicht weiter berücksichtigt.

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



das bei weiterem Erhitzen sehr bald in Chlor und freies Metall dissociert. In Wasser ist das Aurochlorid, dem Silberchlorid entsprechend, unlöslich. Beim Kochen (allmählich auch in der Kälte) zerfällt Auroion in Aurion und Metall, ein Vorgang, der in salzsaurer Lösung durch die Bildung der Aurichlorwasserstoffsäure sehr begünstigt wird:

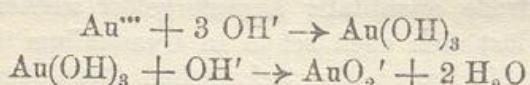


Da beim Auflösen des Goldes in oxydierenden Lösungsmitteln stets Gold(3)salze erhalten werden, haben nur diese analytische Bedeutung.

Reaktionen der Gold(3)verbindungen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Gold(3)chlorwasserstoffsäure $\text{H}[\text{AuCl}_4]^1$.

1. Alkalihydroxyd. Setzt man zu einer konzentrierten Goldchloridlösung tropfenweise Kaliumhydroxyd hinzu, so entsteht ein voluminöser rotbrauner Niederschlag von Aurihydroxyd $\text{Au}(\text{OH})_3$, der genau aussieht wie Eisenhydroxyd. In einem Überschuss der Lauge löst sich das Goldhydroxyd unter Bildung von Kaliumaurat.



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 $= \text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ und Diamido-imidodiauri-chlorid $= \text{Cl}(\text{NH}_2)\text{Au} \cdot \text{NH} \cdot \text{Au}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, welches nach dem Trocknen

¹⁾ Die folgenden Reaktionen sind der Einfachheit halber mit dem Aurion formuliert, obwohl das Ion in wässriger 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.

durch Schlag oder leichtes Erwärmen explodiert. Aus stark ammonchloridhaltigen Lösungen fällt das einheitliche, nicht explosive Diamidogoldchlorid $(\text{NH}_3)_2\text{AuCl}$ aus¹⁾. Durch Behandlung der obigen Körper mit wässrigem Ammoniak entsteht unter bestimmten Bedingungen das einheitliche Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$, das durch Trocknen in das entsprechende Oxyd übergeht: $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. (Durch Erhitzen mit Wasser wird aus dem Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ das explosivere Monoamminaurioxyd $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ gewonnen, durch trockenes Erhitzen hingegen das ebenfalls explosive Diammin-triauro-oxyd $3/2\text{AuO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$).

Näheres über die Stickstoffverbindungen des Goldes siehe: E. Weitz, Ann. I. c.

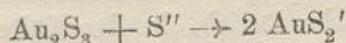
3. Schwefelwasserstoff fällt aus salzsauern Gold(3)chloridlösungen zunächst schwarzes Aurisulfid:



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 $\text{H}^+ = 10^{-11}$ besitzt, unter Bildung einer braunen, bei starker Verdünnung farblosen Lösung nach der Gleichung:



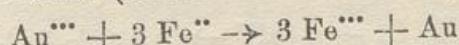
4. Kaliumjodid erzeugt eine graugrüne Fällung, die sich im überschüssigen Kaliumjodid löst unter Jodausscheidung und Bildung von $\text{AuJ}_2^{'}$ und $\text{AuJ}_4^{'}$.

5. Kaliumcyanid bildet das farblose Komplexion $\text{Au}(\text{CN})_4^{'}$. In diesem Komplex ist das Cyanion durch Halogenionen ersetzbar.

Mit Auosalzen entsteht der entsprechende Komplex des einwertigen Goldes $\text{Au}(\text{C}_\text{N})_2^{'}$.

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).



¹⁾ Vgl. E. Weitz, Ann. 410, 117 (1915).

²⁾ Vgl. A. Gutbier und E. Dürrwächter, Z. anorg. Ch. 121, 262 (1922).

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 grau-schwarzes Metall.

e) Zinnchlorür reduziert Goldlösungen leicht zu Metall.



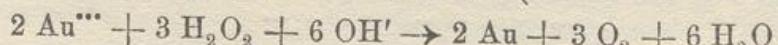
Der hiebei entstehende Niederschlag hat, je nach den Versuchsbedingungen, ein ganz verschiedenes Aussehen. Spielt sich die Reaktion in konzentrierter, stark salzsaurer Lösung ab, so besteht der Niederschlag aus reinem Gold und besitzt die charakteristische braune bis schwarzbraune Farbe des feinzerteilten Goldes. Verläuft dagegen die Reaktion in stark verdünnter, schwach saurer Lösung, so erhält man rosa- bis purpurne Niederschläge (Cassius-scher 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 Braufärbung deutlich auf; ist weniger Gold vorhanden, so tritt nur Gelbfärbung auf.

Noch empfindlicher sind die beiden folgenden Goldproben, nach welchen $\frac{3}{10}$ mg Gold in 100 ccm Flüssigkeit gelöst noch deutlich nachgewiesen werden, wenn man 10 ccm dieser Lösung ($= \frac{3}{100}$ mg Au) zur Reaktion verwendet.

f) Wasserstoffperoxyd²⁾ in alkalischer Lösung fällt das Gold augenblicklich als feinzerteiltes Metall aus (Unterschied von Platin):



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.

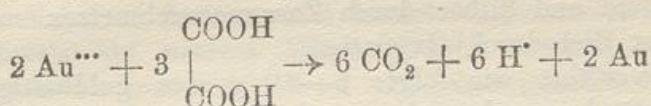
Bei auffallendem Lichte erscheint das gefällte Metall braun, bei durchgehendem Lichte aber blaugrün gefärbt.

$\frac{3}{100}$ 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.



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 molekulär 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 Kernes unter dem Mikroskop lassen sich die kleinsten Spuren Gold nachweisen. V. Goldschmidt²⁾ 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).

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 Kupferoxyd¹⁾ 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 duktile 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. Hierbei 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.

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 Jaenicke²⁾ 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 Goldkernes 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 Haber³⁾ 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/PtCl₆'' = 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).

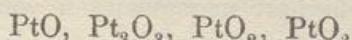
³⁾ Verl. Naturwissenschaften 14, 410 (1926).

Vorkommen. Als Metall in den Platinseifen des Urals und Columbien (Südamerika). Nach L. Duparc¹⁾ ist das Muttergestein 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 Wasserstoffsperoxyd zusetzt.

Nach L. Wöhler³⁾ existieren folgende Oxyde des Platins:



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 PtO₂. Pt₂O₃ ist nicht rein erhältlich und soll in den Eigenschaften zwischen den benachbarten Oxyden stehen. Das aus dem Hydrat durch Trocknen gewonnene PtO₂ ist nach G. Lunde⁴⁾ amorph, bei 600° beginnt es in Sauerstoff und Metall zu verfallen. PtO₃ 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. Streicher⁵⁾ lassen sich bei den Chloriden die folgenden Stufen deutlich feststellen:

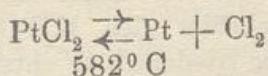
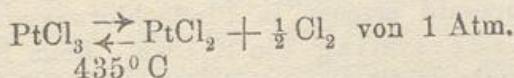
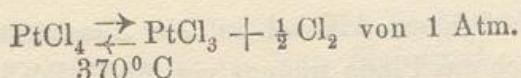
¹⁾ Vgl. L. Duparc und M. N. Tikonowitch, *Le Platine et les gîtes platinifères de l'Oural et du monde*. Siehe auch G. Lunde *Z. anorg. Ch.* 161, 1 (1927).

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.

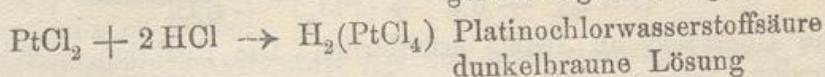
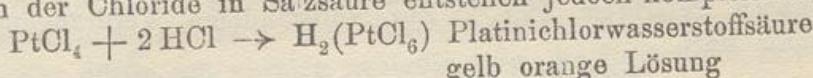
³⁾ *Z. anorg. Ch.* 40, 423 (1904); *Ber.* 42, 3964 (1909).

⁴⁾ *Z. anorg. Ch.* 163, 351 (1927).

⁵⁾ *Ber.* 46, 1591 (1913).



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

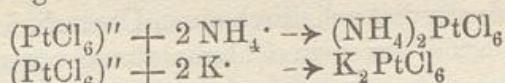


in welchen das Chlor sehr fest (nicht ionogen) gebunden ist. Durch diese Komplexbildung wird nun der positive Charakter des Platins so weit vermindert, daß die Reduktion der Platinsalzlösungen zum Metall nur noch von stark reduzierenden Kationen oder in langsamer Reaktion von typischen organischen Reduktionsmitteln 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 Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 .

1. Ammonium- und Kaliumchlorid erzeugen gelbe, kristallinische Fällungen:



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	$1,7 \cdot 10^{-2}$
$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	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

die Hälfte, in 50%igem Alkohol auf ein Zwanzigstel. Durch diese Reaktion läßt sich das Platin trennen von Au'' , 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 frischgefalltes 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:



ist ein Überschuß an Jodion erforderlich. Die Reaktion, welche zur Vollendung meßbare Zeit beansprucht, ist sehr empfindlich¹⁾. 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. Nitrition 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:



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:



Der Niederschlag verliert, besonders beim Erwärmen, sehr leicht einen Teil seines Hydratwassers. Dabei ändert sich die Farbe des

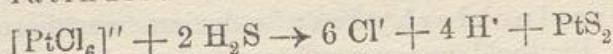
¹⁾ F. Field, Chem. News. 43, 75; Z. anal. Ch. 22, 252 (1883).

Niederschlages über gelb nach braun. Der Niederschlag zeigt typische Alterungerscheinungen: 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 Alterungerscheinungen sind auch typisch für die Hydrate der übrigen Ptatinmetalle.

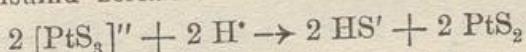
Bemerkungen. Der Ersatz der Chlorions durch Hydroxylion geht beim Chloroplatinat weniger leicht vonstatten als bei den meisten übrigen Platinmetallchloriden.

Die Lösung von $\text{Pt}(\text{OH})_4$ 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 $\text{Pt}(\text{OH})_4$ 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:



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:

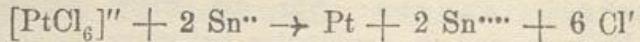


Bemerkung: Die unvollständige Löslichkeit des aus saurer Lösung gefällten Platinsulfids in Alkalisulfid lässt vermuten, daß der Niederschlag rasch altert, oder dann zum Teil aus PtS besteht, welches durch die reduzierende Wirkung des Schwefelwasserstoffs in der sauren Lösung gebildet wurde.

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.

b) Stannochlorid reduziert bei Zimmertemperatur zu Metall:

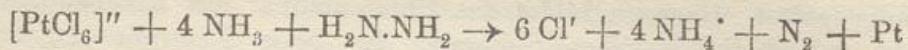


welches mit der kolloidalen Zinnsäure in der Lösung einen stabilen Platinpurpur von blutroter Farbe bildet. Der Platinpurpur ist dem Cassius'schen Goldpurpur analog. Er stellt eine Adsorptionsverbindung von variabler Zusammensetzung aus Platin und Zinnsäure dar, in welcher auf 1 Platinatom ca. 5—7 Atome 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 $\mu\mu$ ein charakteristisches 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 ammoniaka-lischen Lösung erhält man häufig einen Teil des Metalls als Spiegel auf der Gefäßwandung.



d) Ameisensäure fällt aus neutralen Lösungen bei Siedehitze alles Platin als schwarzes Pulver.



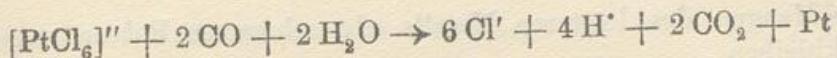
e) Formaldehyd fällt in alkalischer Lösung das Platin in sehr feiner Verteilung. In Gegenwart von Salzen ist der Niederschlag filtrierbar, geht dann aber beim Waschen mit Wasser sehr leicht kolloidal durchs Filter.



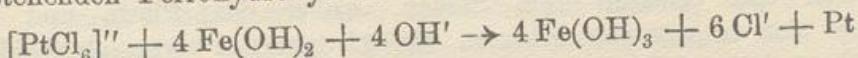
f) Glycerin reduziert in der heißen ätzalkalischen Lösung zu schwarzem pulverigem Metall, wobei der Kohlenstoff des Glycerins zu Karbonat und Oxalat oxydiert wird. Auch Alkalitartrat reduziert in der heißen alkalischen Lösung zum Metall.

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.

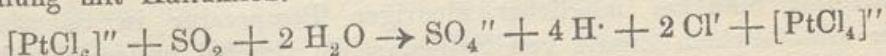


h) Ferrosulfat vermag in saurer Lösung Platinchlorwasserstoffsäure nicht zu reduzieren (Unterschied von Aurichlorid), in soda-alkalischer Lösung wird dagegen in der Hitze alles Platin von dem entstehenden Ferrohydroxyd zu Metall reduziert.



i) Natriumhypophosphit NaH_2PO_2 erzeugt in der salzsäuren Lösung beim Erwärmen eine braune Färbung, die offenbar von der Bildung der Platin(2)stufe herröhrt. (Unterschied von Aurisalzen, die zu Metall reduziert werden.)

k) Schwefeldioxyd reduziert Platinchlorwasserstoffsäure bei längerem Einleiten in der Hitze zu Platinchlorwasserstoffsäure, kenntlich an der Braunfärbung und dem Ausbleiben der Fällung mit Kaliumion.



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.

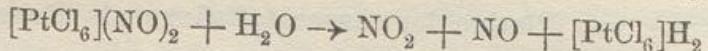
Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem wir von metallischem Platin oder von Platinrückständen (Niederschlägen von $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$ etc.) ausgehen.

1. Darstellung von Platinchlorwasserstoffsäure, 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 Platinchlorwasserstoffsäure, sondern auch Platinchlorwasserstoffsäure (die schädlichste Verunreinigung des Reagens) und Nitrosoplatinchlorid $[\text{PtCl}_6](\text{NO})_2$. Alle diese Umstände müssen bei der Darstellung von reinem Material berücksichtigt werden.

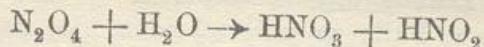
Zunächst reinigt man die zu verwendenden Platschnitzel durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure und Waschen mit Wasser, bringt sie hierauf in einen geräumigen Kolben, übergießt mit konzentrierter Salzsäure und fügt nach und nach Salpetersäure zu, indem man fortwährend gelinde auf dem Wasserbade erhitzt. Alles Platin und etwas Iridium geht in Lösung, während meistens

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 geäugt (wodurch das Iridium in Königswasser unlöslich wird) und gewogen. Das geäugte, 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 Platinchlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Stickoxyden:



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:



welche mit der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure Nitrosylechlorid 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 Platinchlorwasserstoffsäure (sie ist intensiv braun gefärbt). Um letztere Verbindung in Platinchlorwasserstoffsäure 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.

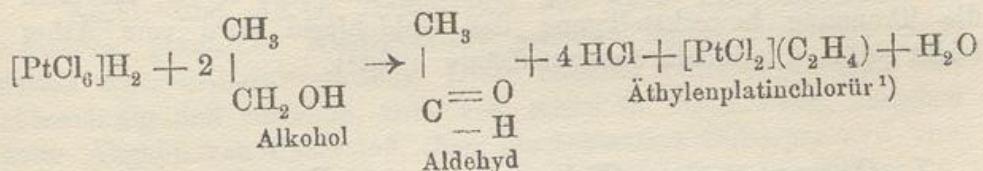
Ist die Menge des letzteren groß, so glüht man es im Porzellantiegel und wägt. Zieht man das Gewicht des Iridiums von der angewandten Mischung ab, so erhält man das Gewicht des gelösten Platins.

Die filtrierte Lösung wird nun mit so viel Wasser

verdünnt, daß 100 ccm der verdünnten Lösung 10 g Platin enthalten.

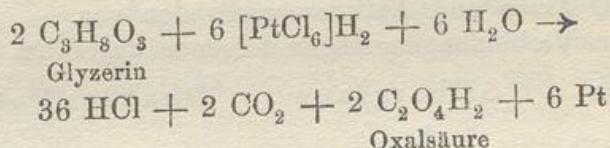
2. Darstellung von Platinichlorwasserstoffsäure aus Platinrückständen. Diese bestehen aus Kaliumplatinchlorid und der alkoholischen Waschflüssigkeit.

Durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Platinichlorwasserstoffsäure entsteht Platinchlorwasserstoffsäure und Äthylen (C_2H_4), welche Äthylenplatinchlorid $[PtCl_2](C_2H_4)$ liefern, das mit Kalium- und Ammonsalzen keine Fällung gibt.



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% Glyzerin²⁾ zugesetzt hat, und erhitzt zum Sieden, wobei sich das Platin als schweres schwarzes Pulver abscheidet:



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. Erwärmst man die wässrige 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.

weiße Farbe unterscheidet es sich von Gold, durch seine Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit in Säuren von Blei, Zinn und Silber. Durch Erhitzen von $[\text{PtCl}_6](\text{NH}_4)_2$ 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 salzauren Lösung beider Metalle mit Äther, lässt sich die Trennung bewerkstelligen; das Goldchlorid wird vom Äther leicht gelöst, Platinchlorwasserstoffsäure nicht¹⁾.

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 $\text{Ag}/\text{Ag}^{\cdot} = 0.80$; $e_h \text{Ag}/0.1n \text{Ag}(\text{CN})_2' + 0.5n \text{CN}' = -0.50$.

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	$\text{Sb}(\text{SAg})_3$
	Helles Rotgüldigerz	
	$\text{As}(\text{SAg})_3$	

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:



¹⁾ Vgl. F. Mylius und R. Dietz, B. B. 31 (1898), S. 3187; ferner R. Willstätter, B. B. 36 (1903), S. 326.

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
 Ag_2O

Silber(3)oxyd
 Ag_2O_3

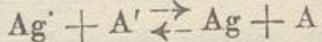
Silberperoxyd
 Ag_2O_2

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



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).

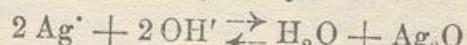
In Wasser löslich sind das Nitrat, Chlorat, Fluorid und Perchlorat, weniger löslich sind das Nitrit, Acetat und Sulfat. Auch

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.

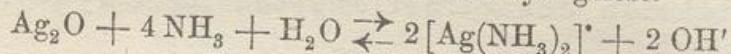
Reaktionen auf nassem Wege.

1. **Kalium- und Natriumhydroxyd** fällen braunes Silberoxyd:

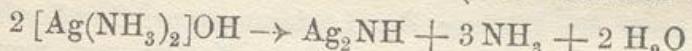


unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Läßt man die Lösung in Ammoniak stehen, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab, das Knallsilber von Berthollet, NAg_3 oder NHAg_2 , welches schon durch mäßige Erschütterung zu ziemlich heftiger Explosion gebracht werden kann.

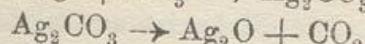
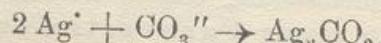
2. **Ammoniak.** Versetzt man eine neutrale Silberlösung sorgfältig mit Ammoniak, so erzeugen die ersten Tropfen eine weiße Fällung, welche aber sehr rasch in braunes Oxyd Ag_2O übergeht. Der größte Teil des Silbers befindet sich als Silberammoniak(2)nitrat $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ¹⁾ in Lösung und durch überschüssiges Ammoniak wird auch das Silberoxyd gelöst:



Mit Alkalihydroxyd entsteht die undissozierte komplexe Base, welche zerfallen kann in das Knallsilber (siehe Reaktion 1) nach:

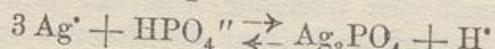


3. **Natriumkarbonat** fällt weißes Silberkarbonat, welches durch Kochen mit viel Wasser in Silberoxyd und Kohlendioxyd hydrolytisch gespalten wird.



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:

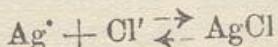


Das Silberphosphat ist in Mineralsäure im Sinne von obiger Gleichung von rechts nach links löslich. In Ammoniak löst es sich unter Bildung des Ions $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{\cdot}$.

¹⁾ Vgl. A. Reychler, Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 252.

Durch Neutralisation der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure fällt das Silberphosphat wieder aus.

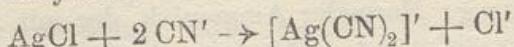
6. Salzsäure und lösliche Chloride fallen aus neutralen und sauren Lösungen weißes, käsiges Silberchlorid:



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:



Massenwirkungskonstante:

$$k = \text{Ag}^\bullet(\text{CN}')^2 / \text{Ag}(\text{CN}_2)' = 9,5 \cdot 10^{-22}$$

b) Mit Alkalithiosulfat:



$$k = \text{Ag}^\bullet \cdot (\text{S}_2\text{O}_3)'^2 / \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2''' = 4,0 \cdot 10^{-13}$$

c) Mit Alkalirhodanid:



$$k = \text{Ag}^\bullet \cdot (\text{CNS}')^2 / \text{Ag}(\text{CNS})_2' = 4,6 \cdot 10^{-10}$$

d) Mit Ammoniak:



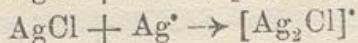
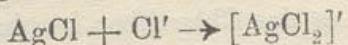
$$k = \text{Ag}^\bullet \cdot (\text{NH}_3)^2 / \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^\bullet = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

e) Mit konz. Alkalinitrit:



$$k = \text{Ag}^\bullet \cdot (\text{NO}_2')^2 / \text{Ag}(\text{NO}_2)_2' = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

f) Silberchlorid ist weiter merklich löslich in konz. Salzsäure, konz. Chloralkalilösungen und konz. AgNO_3 :



scheidet sich aber beim Verdünnen wieder vollständig aus.

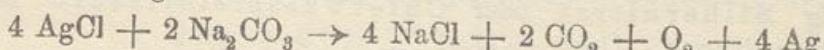
Auch in Alkalisulfit ist Silberchlorid merklich löslich.

Durch starke Säuren werden sämtliche obigen Komplexe zersetzt unter Abscheidung des schwerlöslichen, möglichen Silbersalzes.

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 Chlor-silber vollständig zersetzt:



Durch Schmelzen des Chlorsilbers entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer hornartigen Masse erstarrt.

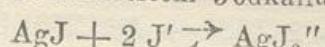
7. Kaliumbromid fällt gelbliches Silberbromid schwerer löslich in verdünntem Ammoniak als Silberchlorid.

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 Natrium-thiosulfatlösung. In konzentriertem Jodkalium löst es sich leicht:

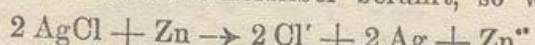


fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder vollständig aus.

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



¹⁾ Bei Anwesenheit von viel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ findet beim Kochen die Abscheidung von Ag_2S äußerst langsam statt, rasch dagegen, wenn man die Lösung zuvor stark mit Wasser verdünnt.

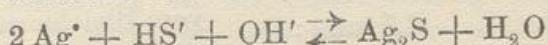
²⁾ Beim Behandeln des Jodsilbers mit Ammoniak färbt es sich viel heller, löst sich aber kaum.

b) Ferosulfat reduziert in der Kälte langsam rasch beim Erwärmen zu grauem Silber. Die Reaktion ist etwas reversibel.



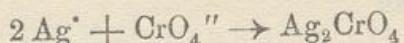
Häufig scheidet sich noch basisches Ferrisalz aus, besonders bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht das basische Eisensalz in Lösung.

10. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren und ammoniakalischen Lösungen schwarzes Silbersulfid:

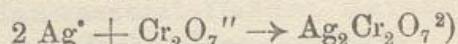


unlöslich in Ammoniak, Schwefelalkalien und Cyankaliumlösung. In ganz konzentrierter Cyankaliumlösung ist das Silbersulfid merklich löslich,¹⁾ leicht in verdünnter, heißer Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Silbernitrat.

11. Kaliumchromat fällt braunrotes Silberchromat (Ag_2CrO_4), löslich in Ammoniak und Salpetersäure, in Essigsäure sehr schwer löslich:



12. Kaliumdichromat fällt rotbraunes Silberdichromat ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)



löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle geglättet, liefern alle Silberverbindungen leicht ein weißes duktile 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.

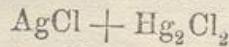
Diese drei Metalle werden durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. (Blei findet sich zum Teil im Filtrat und wird daher in der

¹⁾ Versetzt man eine Silberlösung mit sehr viel konzentrierter Cyankaliumlösung und fügt verdünntes Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so entsteht im Anfang keine Fällung, allmählich aber bildet sich Schwefelsilber. Durch mehr Schwefelwasserstoff wird alles Silber als Sulfid gefällt.

²⁾ W. Autenrieth, B. 35 (1902), 2058.

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:



Man behandelt mit Bromwasser,¹⁾ kocht bis zum Vertreiben des überschüssigen Broms und filtriert.

Rückstand:



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:



Man fügt SnCl_2 hinzu; eine weiße Fällung (Hg_2Cl_2), die später grau wird, zeigt Hg an.

Lösung:



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 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, so wird man auch die Trennung und Bestimmung der Anionen durch eine geeignete Einteilung in Gruppen mit ähnlichen Löslichkeits-eigenschaften 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 schwächer 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.