



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

Gruppe III

---

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

also darum, die Lichtabsorption der Lösung bei verschiedenen Schichtdicken, resp. Konzentrationen zu untersuchen. Dabei leistet der kleine Apparat von Baly (Fig. 18 a) ausgezeichnete Dienste. Dieser besteht aus zwei ineinandergesteckten Röhren, von denen die innere mit einer Gummidichtung, leicht verschiebbar, in das äußere Rohr eingesetzt ist. Zweckmäßig versieht man nach Desch das Rohr noch mit einem Ablaufhahn unterhalb der Kugel.<sup>1)</sup> 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 eingezätzt, womit die Messung auf ca. 0.2 mm genau erfolgen kann. Wesentlich genauer wird die Messung, wenn die Ver-

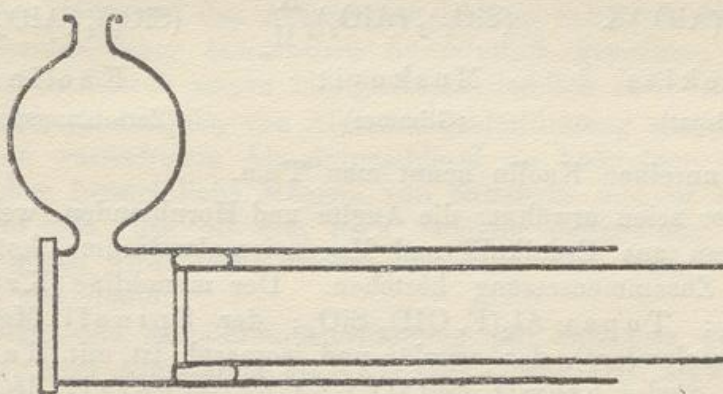


Fig. 18 a.

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,

<sup>1)</sup> 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.

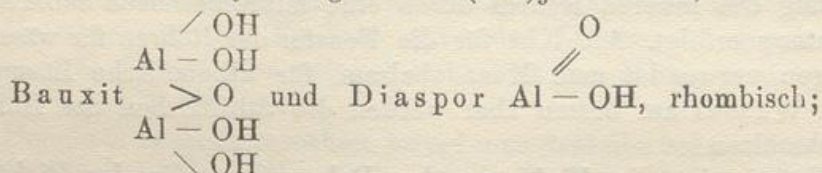
Vorkommen. Das Aluminium ist eines der verbreitetsten Metalle. Es tritt gesteinsbildend auf, besonders in Form von zahlreichen Silikaten, von welchen die Feldspate und Glimmer und ihre Zersetzungsprodukte in erster Linie zu nennen sind.

$(\text{SiO}_2)_3 (\text{AlO}_2)\text{K}$	$(\text{SiO}_2)_2 (\text{AlO}_2)_3 \frac{\text{K}}{\text{H}_2}$	$(\text{SiO}_2)_2 (\text{AlO}_2)_2 \text{H}_2$
Orthoklas	Muskovit	Kaolin
(Feldspat)	(Glimmer)	(Zersetzungsprodukt)

Den unreinen Kaolin nennt man Ton.

Ferner seien erwähnt: die Augite und Hornblenden, welche im wesentlichen aus Erdalkali- und Magnesiumaluminiumsilikaten von variabler Zusammensetzung bestehen. Der monokline Kryolith  $(\text{AlF}_6)\text{Na}_3$ ; 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,



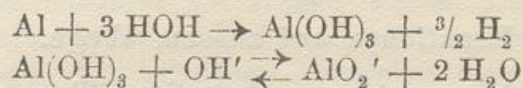
Korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hexagonal rhomboedrisch, isomorph dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , steht mit seiner Härte 9 nur wenig hinter dem Diamanten zurück. Mit kleinen Mengen von Metalloxyden gefärbt bildet das Aluminiumoxyd geschätzte Edelsteine, so z. B. mit Chromoxyd den roten Rubin, mit Titan und Eisenoxyd gefärbt den blauen Saphir. Als Schmirgel bezeichnet man die mikrokristalline Form des Aluminiumoxyds.

Das Metall <sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> 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:

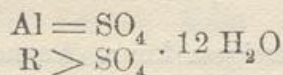


Das Hydroxyd des Aluminiums ist eine schwache Base. Seine Salze werden daher beträchtlich hydrolytisch gespalten, diejenigen mit starken Säuren zeigen infolgedessen deutlich saure Reaktion.

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  $\text{AlCl}_3$  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 wässrigen 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:



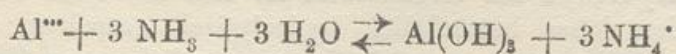
### Löslichkeit der Alaune.<sup>1)</sup>

100 ccm Wasser lösen

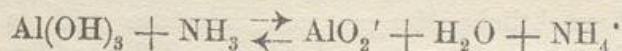
		Thallium- alaun	Kalium- alaun	Ammonium- alaun	Rubidium- alaun	Cäsium- alaun
bei	0°	3.15 g	2.96 g	2.6 g	0.72 g	0.21 g
"	15°	5.38 g	5.04 g	5.5 g	1.27 g	0.35 g
"	100°	—	154.0 g	ca. 110.0 g	140.8 g	22.8 g

### 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 Niederschlages. Man bezeichnet diese Abnahme der Löslichkeit als das Altern des Niederschlages. Mit der Alterung vermindert sich auch die Fähigkeit des Niederschlages, Fremdstoffe zu adsorbieren. Die folgenden Versuche von Willstätter und Kraut<sup>2)</sup> 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;

<sup>1)</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen.

<sup>2)</sup> B. 55, 3618 (1922).



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

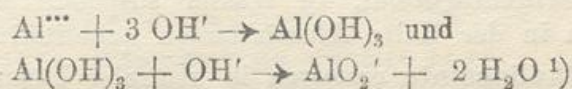
Außer der molekularen Auflösung kann auch eine mehr oder minder haltbare kolloidale Auflösung des Aluminiumhydroxyds erreicht werden, wenn durch chemische Vorgänge dem an sich unlöslichen Aluminiumhydroxyd-Teilchen eine elektrische Ladung übermittlelt wird.

Durch Behandeln mit starker Salzsäure möge ein Teilchen, welches aus vielen einfachen Aluminiumhydroxyd-Molekeln besteht, teilweise in Chlorid umgewandelt werden. Beim Übergießen des angeätzten Niederschlages mit Wasser werden Chlorionen gebildet, während Aluminiumatome die äquivalente positive Ladung tragen. Sofern das oder die geladenen Aluminiumatome im Verband des ursprünglichen Teilchens bleiben, werden sie schließlich durch ihre elektrostatische Wirkung auf die Wassermoleküle des Lösungsmittels die kolloidale Auflösung des Niederschlages vermitteln. Es werden sich auf diese Weise positiv geladene Teilchen von Aluminiumhydroxyd bilden.

In ganz analoger Weise kann durch Ätzung eines Aluminiumhydroxyd-Niederschlages mit starken Basen und nachheriger Suspension in Wasser ein durch Aluminat negativ geladenes Hydrosol gebildet werden.

Um eine möglichst vollständige Fällung des Aluminiums als Hydroxyd zu erreichen, muß die Lösung möglichst genau neutralisiert werden. Durch Erhitzen bis an die Siedetemperatur und den Zusatz von neutralen Ammonsalzen begünstigt man die Ausflockung kolloider Teilchen und die Bildung eines sandigen, gut filtrierbaren Niederschlages. Allgemein begünstigen große Kationen die Ausflockung kolloidaler Hydroxyde, da sie bei der Adsorption offenbar eine teilweise Entwässerung der Hydroxyde herbeiführen.

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

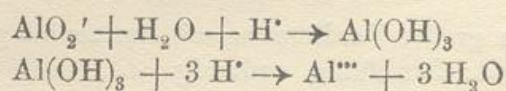


Das Aluminiumhydroxyd verhält sich also hier wie eine Säure.

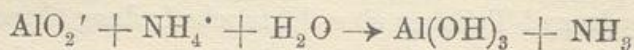
Versetzt man die Lösung eines Aluminats mit verdünnter Säure, so entsteht zuerst eine Fällung von Aluminiumhydroxyd, die sich bei weiterem Zusatz löst:

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

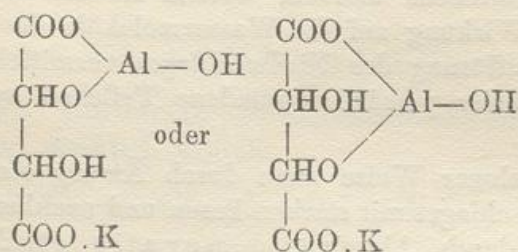




Durch Kochen mit  $\text{NH}_4$ -Ion werden die Aluminate vollständig zersetzt:



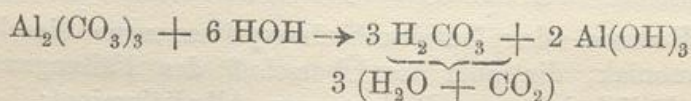
Das Aluminiumhydroxyd löst sich in neutralen weinsäuren Alkalien auf, so daß obige Reagentien bei Anwesenheit von Weinsäure keine Fällung erzeugen. Das Aluminium ist alsdann nicht als Aluminiumion in der Lösung zugegen, sondern als ein komplexes negatives Ion, vielleicht von der Zusammensetzung:<sup>1)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



Wie die Weinsäure verhalten sich viele andere organische Oxy-säuren 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 fallen 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.

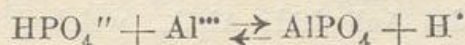
Läßt man die Lösung erkalten, so löst sich das basische Acetat wieder auf. Die Reaktion ist reversibel und wird durch

<sup>1)</sup> Vgl. Jos. Hannus u. O. Quadrat, Zeitschr. f. anorg. Ch. 63, 314 (1909).

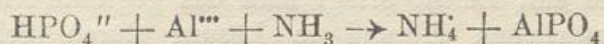


Verdünnen der Lösung und Anwendung höherer Temperatur im Sinne der Fällung begünstigt.

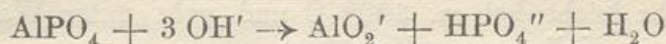
7. Alkaliphosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) geben eine gallertartige Fällung von Aluminiumphosphat:



und wenn man bei der Fällung mit Ammoniak neutralisiert:



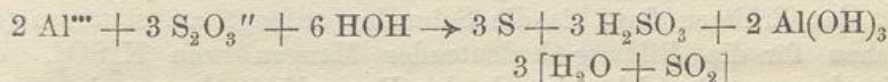
Das Aluminiumphosphat ist löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure (Unterschied von Ca, Sr, Ba, Mg), aber leicht löslich in Laugen unter Bildung von Aluminat:



Aus der Lösung kann das Phosphation z. B. mit Bariumion gefällt werden, während das Aluminat 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  $\text{SO}_2$ , das Aluminium vollständig als Aluminiumhydroxyd:



9. Morin in alkoholischer Lösung zeigt auf Zusatz von nur Spuren eines neutralen Aluminiumsalzes grüne Fluoreszenz (sehr empfindlich)<sup>1)</sup>. 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.

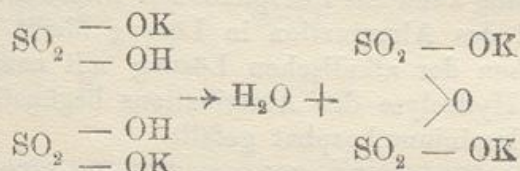
Bei Anwesenheit von Weinsäure oder anderen nicht flüchtigen organischen Oxyverbindungen geben die vorerwähnten Reagentien keine Fällungen. Um daher in solchen Fällen das Aluminium nachweisen zu können, muß die organische Substanz zerstört werden, was am besten wie folgt geschieht: Man versetzt die Lösung mit Soda und etwas Salpeter, verdampft in einer Platinschale zur Trockene und glüht, wodurch das Aluminium in Aluminat übergeht und die

<sup>1)</sup> Fr. Goppelsröder, Kapillaranalyse (1901), S. 106.

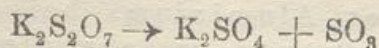


organische Substanz unter Abscheidung von Kohle zerstört wird. Behandelt man hierauf den Glührückstand mit Salpetersäure<sup>1)</sup> und filtriert, so erhält man das Aluminium als Nitrat in Lösung, mit welchem nun obige Reaktionen vorgenommen werden können.

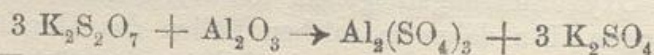
Durch starkes Glühen verliert das Aluminiumhydrat Wasser und geht über in das Anhydrid:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches in Salzsäure und Salpetersäure kaum löslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure, die mit wenig Wasser versetzt ist, löst es sich nach langer Digestion in der Wärme auf. Leicht bringt man das geglühte Aluminiumoxyd sowie den natürlichen Korund in Lösung durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat. Die Schmelze wird folgendermaßen vorgenommen. Man erhitzt zuerst das käufliche Kaliumhydrosulfat, und zwar ca. die zwölfwache Menge des aufzuschließenden Oxyds, in einem geräumigen Platintiegel über sehr kleiner Flamme. Das Salz schmilzt sehr leicht bei ca.  $300^\circ \text{C}$  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  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 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  $\text{SO}_3$ , das im naszierenden Zustande bei der hohen Temperatur außerordentlich reaktionsfähig ist:



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

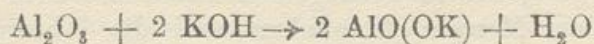


<sup>1)</sup> War genügend Nitrat zugegen, so verbrennt die Kohle vollständig zu  $\text{CO}_2$ , dann enthält die Schmelze oft noch unzersetztes Nitrat oder Nitrit. Will man den Glührückstand mit Salzsäure aufnehmen, so darf dies in einer Platinschale nicht geschehen, da Königswasser sich bilden und das Platin lösen würde; deshalb nehme man die Behandlung mit Salpetersäure vor oder mit Salzsäure in einem Porzellengefäße.



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:

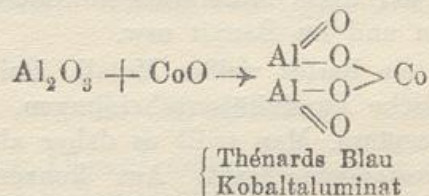


Man nimmt diese Operation in einem Silbertiegel, nicht in einem Platintiegel vor, weil letzterer stark angegriffen wird.

Das in der Natur vorkommende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund, Rubin, Saphir, Schmirgel) kann nur durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumpyrosulfat vollständig aufgeschlossen werden.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Aluminiumverbindungen, mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben weißes, unschmelzbares, stark leuchtendes Oxyd, das, mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und wieder geglüht, eine blaue, unschmelzbare Masse



liefert. Diese Reaktion führt man am besten aus, indem man ein kleines Stück Filtrierpapier in einer Platinspirale befestigt, mit der zu prüfenden Verbindung beschickt, mit verdünnter Salpetersäure befeuchtet und erwärmt, damit die Verbindung sich womöglich löst, in das Papier sickert und sich dadurch auf eine größere Oberfläche verteilt. Man versetzt mit wenig verdünnter Kobaltnitratlösung und glüht stark; Spuren von Aluminium können an der sich bildenden blauen Masse leicht erkannt werden. Anwesenheit fremder, gefärbter Metalloxyde verhindert die Reaktion.

**Bemerkung.** Bei dieser Reaktion muß ein Überschuß der Kobaltnitratlösung peinlichst vermieden werden, denn Kobaltnitrat hinterläßt beim Glühen schwarzes Kobaltoxyd, das, wenn im Überschuß vorhanden, die blaue Färbung des Kobaltaluminats verdecken würde. Ferner muß darauf gesehen werden, daß die blaue Masse unschmelzbar ist, denn alle geschmolzenen Gläser werden durch Kobalt blau gefärbt (Borax-, Phosphorsalzperle, Calciumsilikat etc.).

Durch Eindampfen und Glühen in der Bunsenflamme lassen sich Aluminiumsalze nicht verflüchtigen, sie geben daher auch kein



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 Farbblacken 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  $1510^{\circ}$ ; Normalpotential  $-0.6$ ; Wertigkeit: 2, 3, 6 und 7.

Vorkommen. Das Chrom kommt in der Natur als Chromit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , FeO) isomorph dem Spinell vor (siehe Aluminium); dann als der monoklin kristallisierende Krokoit ( $\text{PbCrO}_4$ ) und als Laxmannit, eine Doppelverbindung von Blei-Kupferphosphat und basischem Bleichromat  $[(\text{PO}_4)_2(\text{Pb}, \text{Cu})_3, (\text{CrO}_4)_2\text{Pb}_3\text{O}]$ . Außerdem findet es sich in kleinen Mengen in vielen Silikaten, so in Muskovit, Biotit, Augit etc. und folglich auch in den Verwitterungsprodukten der diese Mineralien führenden Gesteine, wie in manchen Kaolinarten und im Bauxit usw.

Das Chrom ist ein hartes weißes Metall. Bei der Auflösung in Säuren zeigt es typische Passivitätserscheinungen, so z. B. bei der Auflösung in Salpetersäure. Man trifft es daher als wesentlichen Bestandteil von nichtrostendem Stahl. Aus konzentrierten neutralen Chromisalzlösungen lassen sich dünne Überzüge von metallischem Chrom elektrolytisch fällen. Infolge ihres Wasserstoffgehaltes neigen sie zum Abblättern.

Das Chrom bildet die folgenden einfachen Oxyde:

Chromoxyd oder Chrom- (2) oxyd:  $\text{CrO}$ ; Chromioxyd, Chromsesquioxyd oder Chrom- (3) oxyd:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Diese beiden Oxyde sind Basenanhydride und bilden die Ionen  $\text{Cr}^{++}$  und  $\text{Cr}^{+++}$ . Ferner kennt man das Chromtrioxyd oder Chrom- (6) oxyd:  $\text{CrO}_3$ , ein Säureanhydrid, welches mit Alkalien die Chromate von der Formel  $\text{R}_2\text{CrO}_4$  bildet, und welche in wässriger Lösung die typisch reagierenden  $\text{CrO}_4$ -Ionen liefern. Außerdem bildet das Chrom eine Anzahl Peroxyde, von denen Salze isoliert worden sind, in denen das Chrom elektrochemisch siebenwertig zu sein scheint.<sup>1)</sup>

### A. Chromosalze.

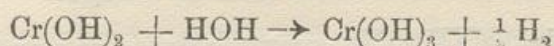
Die Chromisalze lassen sich in wässriger Lösung mit Zink und Schwefelsäure zu Chromosalzen reduzieren:



<sup>1)</sup> 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:

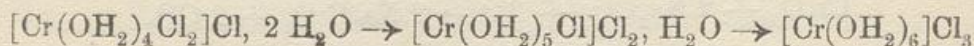


Die Halogensalze, das Phosphat, Karbonat und Acetat sind in trockenem Zustand erhältlich.

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 Chromverbindungen 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 ( $\text{CrCl}_3$ ) 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 statt<sup>1)</sup>:



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

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

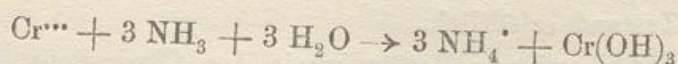


von Bariumsulfat geben. In verdünnter, heißer Lösung gehen diese Chromverbindungen langsam in ionisierende Salze über. Erhitzen mit verdünnter Lauge und nachheriges Ansäuern beschleunigt die Umwandlung.

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.

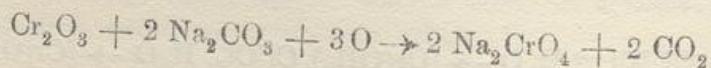
1. Ammoniak ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) erzeugt einen graugrünen, gallertartigen Niederschlag von Chromhydroxyd:



Das Chromhydroxyd ist im Überschuß von Ammoniak etwas mit violetter Farbe löslich; besonders leicht, wenn es in der violetten Lösung eines Chromsalzes erzeugt wird. Es bildet sich hierbei  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , 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 Chromsalzlösung 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 Glycerin, verhindern durch Komplexbildung die Hydroxydfällung wie beim Aluminium. Diese Stoffe müssen daher vor der Fällung zerstört werden.

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

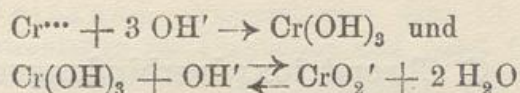


Löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure an, fügt Alkohol hinzu und kocht, so erhält man leicht eine grüne Chromchloridlösung (S. 129), aus welcher das Chrom mit Ammoniak gefällt werden kann. Durch das Aufschließen mit Soda und Salpeter im Platintiegel wird letzterer immer etwas angegriffen, so daß sich in der Lösung der Schmelze Platin befindet, welches nach dem



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

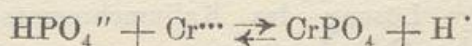
2. Kalium- und Natriumhydroxyd geben dieselbe Fällung wie Ammoniak, nur ist der Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslich unter Bildung von grünem Chromition:



Das Chromhydroxyd verhält sich hier wie eine schwache Säure.<sup>1)</sup> 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.

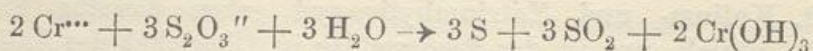
5. Alkaliacetate erzeugen in Chromisalzlösungen weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung. Es bildet sich ein beständiger Trichromi-hexaacetatkomplex, der als einwertig positives Anion auftritt:  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]^+$ . Sind aber Aluminium- und Ferrisalze in großer Menge gleichzeitig vorhanden, so wird das Chrom mit dem Aluminium und Eisen als basisches Acetat fast quantitativ gefällt. Wartet 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.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Über die Löslichkeit von Chromhydroxyd in konzentrierten Laugen vgl. Erich Müller, Z. phys. Ch. 110, 363 (1924).

<sup>2)</sup> 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  $\text{SO}_2$  das Chrom fast vollständig als Chromhydroxyd:

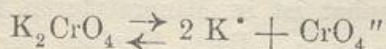


(Unterschied von Eisen).

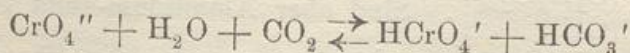
### C. Chromtrioxydverbindungen.

Das Chromtrioxyd  $\text{CrO}_3$  bildet rote, rhombische Nadeln, die beim Erhitzen auf  $190^\circ \text{C}$  zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen und bei ca.  $250^\circ \text{C}$  in Chromsesquioxyd und Sauerstoff zerfallen. Das Chromtrioxyd ist zerfließlich und löst sich in Wasser sehr leicht mit orangeroter Farbe. Neutralisiert man diese Lösung mit Kaliumhydroxyd, so wird sie gelb und beim Verdampfen scheidet sich das schön gelb gefärbte Salz  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , das Kaliumsalz der Chromsäure ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), aus. Säuert man dagegen die gelbe Lösung des Kaliumchromats an und läßt dann kristallisieren, so erhält man prächtig orangerot gefärbte, säulenförmige Kristalle von Kaliumdichromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

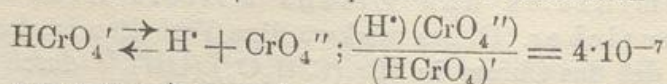
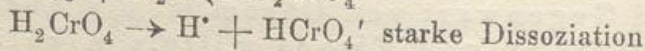
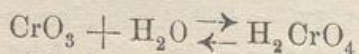
Die wässrige Lösung des Kaliumchromats enthält farblose Kalium- und gelbe  $\text{CrO}_4$ -Ionen:



Aber schon beim Einleiten von Kohlendioxyd in die verdünnte Chromatlösung wird sie orange gefärbt, vom selben Farbton, wie eine gleichstarke Lösung von  $\text{CrO}_3$ . Die zweite Dissoziationsstufe der Chromsäure ist somit kleiner als die erste Stufe der Kohlensäure:



In sauren Chromatlösungen bestehen die folgenden Gleichgewichte



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



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

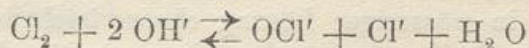
### Oxydation von Chromion zum Chromat in alkalischer Lösung.

a) durch Halogene. Versetzt man eine Chromisalzlösung mit Kali- oder Natronlauge im Überschuß und leitet Chlor ein oder fügt Brom hinzu, so vollzieht sich die Oxydation in wenigen Minuten; die grüne Chromitlösung wird hellgelb.

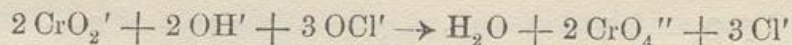


Wie man sieht, verschwinden bei der Oxydation von einem  $\text{CrO}_2$ -Ion 4 OH-Ionen unter Wasserbildung. Die Anwesenheit von freiem Alkali ist daher für die Oxydation wesentlich. Es genügt indessen, bei der Oxydation mit Halogen die schwach alkalische Reaktion, die ein Zusatz von überschüssigem Natriumacetat bedingt. In der Kälte verläuft dann freilich die Oxydation sehr langsam, rasch dagegen beim Erwärmen.

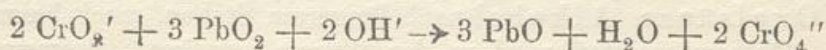
Bei der obigen Oxydation ist Hypochlorit,  $\text{OCl}'$ , gebildet nach dem Schema:



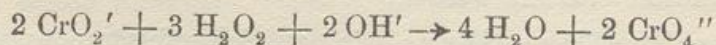
als Zwischenprodukt anzunehmen. Man kann daher die Oxydation auch mit Natriumhypochlorit oder Chlorkalk ausführen:



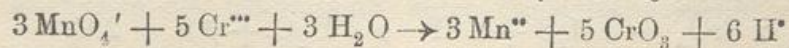
b) durch Bleiperoxyd: Man kocht die alkalische Lösung mit Bleiperoxyd:



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



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





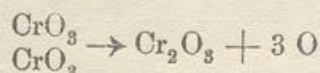
Die Oxydation in saurer Lösung läßt sich durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure und Kaliumchlorat ausführen.

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!

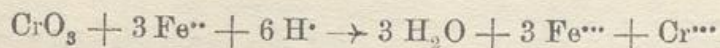
Beim Auflösen im Wasser erhält man eine gelb gefärbte Chromatlösung.

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:

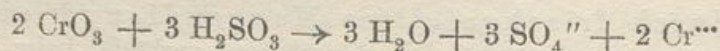


Dieser Zerfall, welcher leicht durch Glühen des Chromtrioxyds eintritt, verläuft in wässriger Lösung ebenso leicht bei Anwesenheit von oxydierbaren Stoffen; so werden Ferrosalze in der Kälte sofort zu Ferrisalzen oxydiert. Dabei muß man einen genügenden Säurezusatz anwenden, um die gebildeten Kationen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

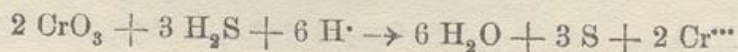


Ebenso werden schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, Oxalsäure, Alkohol nach längerem Stehen, rasch beim Erhitzen. Chlorwasserstoff wird in der Wärme oxydiert. Bromwasserstoff wird von einer konzentrierten Lösung von Chromsäure in Wasser schon in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

Die schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydiert:

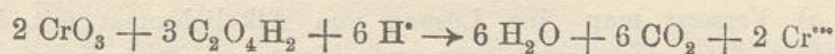


Schwefelwasserstoff wird zu Schwefel oxydiert, der sich ausscheidet und die Lösung trübt:





Die Oxalsäure ( $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ) 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.

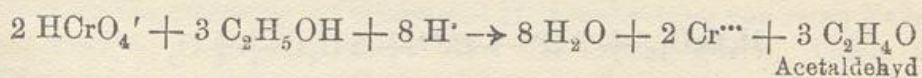
Chlorwasserstoff wird durch Chromsäure zu Chlor oxydiert:



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 Chlordarstellung Kaliumbichromat mit starker Salzsäure erhitzt, so entsteht zunächst als leicht faßbares Zwischenprodukt chlorchromsaures Kalium von der Formel  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$ .

Macht man eine Chromatlösung mit Mineralsäure kräftig sauer und fügt Alkohol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 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  $\text{Cr}^{+++}$  und das Metall des Chromats als Chlorid enthält.

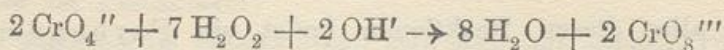
Durch Kochen der Chromate mit konzentrierter Schwefelsäure findet Reduktion der Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung statt.



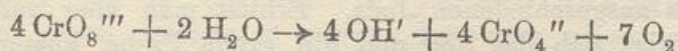
### Perchromsäuren.

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 Alkalisalz der Perchromsäure  $H_3CrO_8$ , das in Äther unlöslich ist:



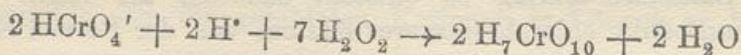
Nach einiger Zeit verschwindet unter Sauerstoffentwicklung die rote Farbe unter Rückbildung des gelben Chromats:



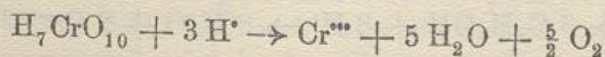
c) Auch noch in Kaliumbichromatlösung wird auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd rotes, in Äther unlösliches Perchromat gebildet, das ebenfalls langsam unter Sauerstoffentwicklung und Rückbildung des Bichromats zerfällt.

d) Mit einer Lösung von Chromtrioxyd in Wasser entsteht bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eine violette Farbe, bestehend aus einer Mischung von rotem Perchromat und blauer, in Äther löslicher Perchromsäure von der Formel  $H_7CrO_{10}$ .<sup>1)</sup>

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 wässrigen Lösung mit Äther in diesen mit prächtig

<sup>1)</sup> O. F. Wiede (B. 30 (1897), S. 3189) isolierte das Perchromsäureanhydridtriamin  $CrO_4, 3 NH_3$  und E. Riesenfeld (Zur Kenntnis d. Überchromsäuren und ihrer Salze, Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1906, S. 35) stellte das Pyridinperchromat  $C_5H_5NHCrO_8$  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 wässrigen Lösung.

Da die Bildung der intensiv blau gefärbten Perchromsäure so leicht von statten geht, so haben wir hierin eine sehr empfindliche Reaktion auf die freie Chromsäure. Wegen der leichten Zersetzlichkeit derselben aber führt man die Reaktion wie folgt aus: Man versetzt 1 bis 2 *ccm* Wasserstoffperoxydlösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure und ca. 2 *ccm* Äther und schüttelt kräftig durch, hierauf fügt man einige Tropfen der Chromsäure- oder Chromatlösung hinzu und schüttelt sofort wieder; bei Gegenwart von nur  $\frac{1}{10}$  *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 Cazenuevesche Reaktion mit Diphenylcarbazid.<sup>1)</sup>

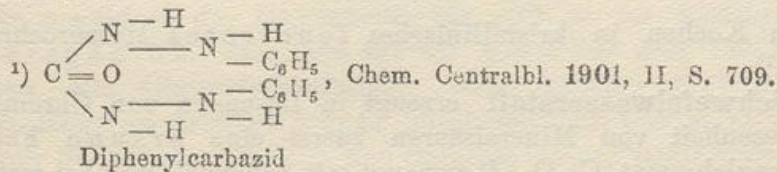
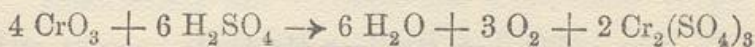
Das Reagens<sup>2)</sup> bereitet man durch Lösen von 2 *g* Diphenylcarbazid in 10 *g* Eisessig und Verdünnen der Lösung mit 90%igem Alkohol auf 200 *ccm*.

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 Farbumschlag in Orange statt, keine Gasentwicklung.

Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt in der Kälte einen Farbumschlag in Orange und oft Abscheidung von roten Nadeln von  $\text{CrO}_3$ <sup>3)</sup>; beim Erhitzen wird die Lösung grün, indem die Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung zu Chromisalz reduziert wird:

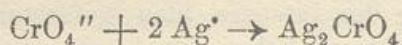


<sup>2)</sup> A. Moulin, Ch. Centralbl. 1904, I, S. 1175.

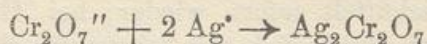
<sup>3)</sup> Unter gewissen Umständen bildet sich die ockergelbe, sehr zerfließliche Chromschwefelsäure  $\text{H}_2\text{CrSO}_7$ , deren Kaliumsalz bekannt ist. Journ. f. pr. Ch. 28, S. 371 und Anm. 126, S. 171.



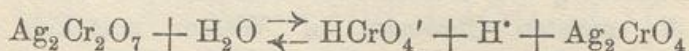
2. Silbernitrat erzeugt aus neutralen Chromatlösungen einen braunroten Niederschlag von Silberchromat:



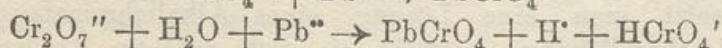
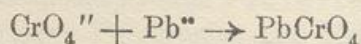
löslich in Ammoniak wegen Komplexbildung des Ag-Ions und Mineralsäuren (Salzsäure verwandelt es in weißes, unlösliches Silberchlorid und Chromsäure), fast unlöslich in Essigsäure. Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Kaliumdichromat Silbernitrat, so entsteht eine rotbraune Fällung von Silberdichromat:



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

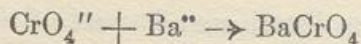


3. Bleiacetat erzeugt in neutralen Lösungen von Chromaten und Dichromaten eine gelbe Fällung von Bleichromat, löslich in Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure, fast unlöslich in Ammonacetat, zum Unterschied von  $\text{PbSO}_4$ , das unlöslich in Salpetersäure und löslich in Ammonacetat ist.



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

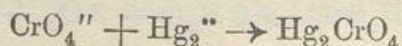
4. Bariumchlorid erzeugt in normalen Chromatlösungen eine gelbe Fällung von Bariumchromat:



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.<sup>1)</sup>

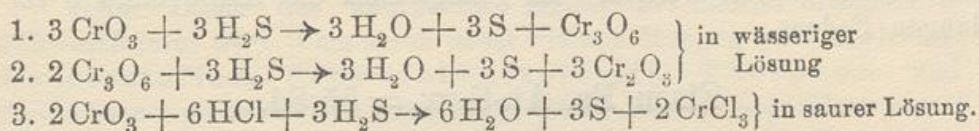
6. Schwefelwasserstoff erzeugt in Lösungen von Chromsäure bei Abwesenheit von Mineralsäuren zuerst eine braune Fällung von Chromylchromat ( $\text{Cr}_3\text{O}_6$ )<sup>2)</sup> gemengt mit Schwefel, und bei weiterer

<sup>1)</sup> Vgl. F. Fichter u. G. Österheld, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 1912, Bd. 76, S. 347.

<sup>2)</sup>  $\text{CrO}_4(\text{CrO})_2$ .

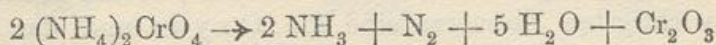


Einwirkung des  $\text{H}_2\text{S}$ , eine grüne Fällung von Chromhydroxyd gemengt mit Schwefel. Bei Gegenwart von Mineralsäure entsteht eine grüne Lösung, worin Schwefel suspendiert ist:

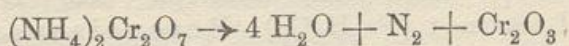


#### Verhalten der Chromate beim Glühen.

Wie schon erwähnt, zerfällt das Chromtrioxyd beim Glühen in Chromoxyd und Sauerstoff.  $4 \text{CrO}_3 \rightarrow 2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{O}_2$ . Ganz ähnlich verhalten sich die Chromate des Ammoniums und Quecksilbers. So liefert das normale Ammoniumchromat neben Chromoxyd Ammoniak, Stickstoff und Wasser:

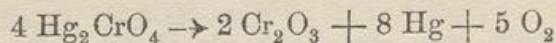


Das Ammoniumdichromat entwickelt nur Wasser und Stickstoff:

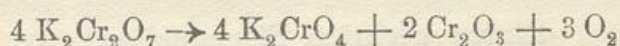


Diese Spaltung verläuft unter Feuererscheinung. Das zurückbleibende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist sehr voluminös und erinnert an grüne Teeblätter; man hat es deshalb teeblättriges Chromoxyd genannt.

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

Vorkommen. Das gediegene Eisen findet sich nur vereinzelt auf der Erde. In manchen Basalten ist es in äußerst feiner Verteilung beobachtet worden. Ferner findet sich das Eisen auf der grönländischen Insel Disco in Klumpen von mehreren hundert Zentnern in Begleitung von Ni, Co, C, S und P; ebenso in Meteoriten.

Die wichtigsten Eisenerze sind die Oxyde und das Sulfid.

Zu erwähnen sind: Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), rhomboedrisch, isomorph dem Korund; Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), regulär, isomorph dem Spinell; Goethit ( $\text{FeHO}_2$ ), rhombisch, isomorph dem Diaspor und Manganit; Limonit ( $\text{Fe}_4\text{H}_6\text{O}_9$ ); Raseneisenerz ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), das zur Reinigung des Leuchtgases Verwendung findet. Ferner Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) rhomboedr., isomorph dem Calcit etc.; dann Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), regulär, und Markasit ( $\text{FeS}_2$ ), rhombisch; das Eisendisulfid ist also dimorph, Vivianit [ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2, 8 \text{H}_2\text{O}$ ] 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 (Funtana Sur-		Pyrmont (Waldeck)	0.027
punt)	0.018	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.

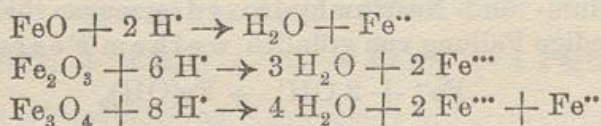
Beim Lösen des käuflichen Eisens in Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) wird Wasserstoff nebst kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen, Schwefelwasserstoff, Phosphor- und Siliciumwasserstoff entwickelt, welch letztere dem Gase einen üblen Geruch verleihen; es hinterbleibt fast immer ein unlöslicher Rückstand, welcher größtenteils aus Kohlenstoff besteht.

Das Eisen geht dabei als zweiwertiges Kation in Lösung und läßt sich leicht zu dreiwertigem Kation oxydieren. Es bildet die folgenden Oxyde:

Eisenoxydul	Eisenoxyd	Eisenoxyd-
Ferrosoxyd	Ferrioxyd	oxydul
FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Durch anodische Oxydation in stark alkalischer Lösung werden Ferrate von der allgemeinen Formel  $R_2FeO_4$  gebildet, in welchen wir sechswertig positives Eisen anzunehmen haben, welches mit Sauerstoff das zweiwertig negative komplexe Anion  $FeO_4^{--}$  bildet. Von Wasser werden die Ferrate indessen leicht zersetzt unter Abgabe von Sauerstoff und Bildung von Eisenhydroxyd.

Durch Lösen der Oxyde in Säuren entstehen die entsprechenden Eisensalze:



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.

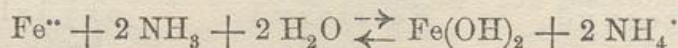


Aus neutralen Ferrosalzlösungen läßt sich das Eisen leicht elektrolytisch fällen. Zweiwertige Kationen, welche so leicht reduzierbar sind, bilden allgemein ein beständiges Sulfid, welches schwerer löslich ist als das entsprechende Hydroxyd. Das ist auch beim Eisen der Fall.

Andererseits 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.

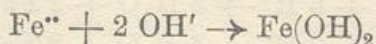
### Reaktionen auf nassem Wege.

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  $1.5 \cdot 10^{-5}$ . 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 Luft-sauerstoff zunächst in das unlösliche, fast schwarze Ferrihydroxyd 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 ( $\text{H}^+$  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:

$$(\text{Fe}^{++}) (\text{S}^{--}) = L = 1.2 \cdot 10^{-17}$$

$$\text{and} \quad \frac{(\text{H}^+)^2 (\text{S}^{--})}{(\text{H}_2\text{S})} = K = 1.1 \cdot 10^{-22}$$

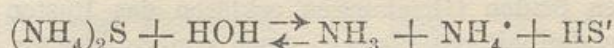


Durch Eliminieren von (S'') erhält man

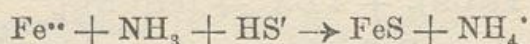
$$(\text{Fe}^{++}) = \frac{L(\text{H}')^2}{K(\text{H}_2\text{S})} = \frac{(\text{H}')^2}{(\text{H}_2\text{S})} \cdot 10^5$$

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.

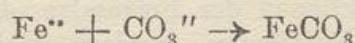
4. Schwefelammonium ist in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten:



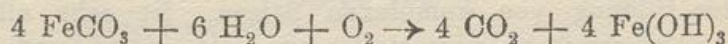
und wirkt daher in der wässrigen Lösung wie HS-Ion in einem Milieu von  $(\text{OH}') = 1.8 \cdot 10^{-5}$  oder  $(\text{H}') = 0.6 \cdot 10^{-9}$ , sofern Ammoniak und  $\text{NH}_4$ -Ion in gleichen Mengen vorhanden sind.<sup>1)</sup> Schwefelammonium fällt daher Ferroion vollständig als schwarzes 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:

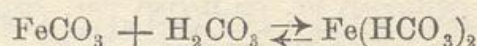


das an der Luft rasch grün, dann braun wird:

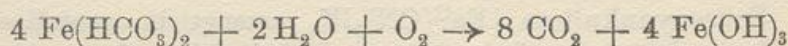


indem es unter Abspaltung von Kohlensäure in Ferrihydroxyd übergeht.

Das Ferrokarbonat ist in Kohlensäure löslich unter Bildung von Ferrohydrokarbonat:



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



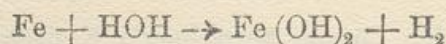
Daher kommt es, daß alle Eisensäuerlinge dort, wo sie mit der Luft in Kontakt kommen, einen braunen Absatz von Ferrihydroxyd ausscheiden und daher auch die oft beobachtete Trübung der zum Versand gefaßten Eisenwässer. Um eine Ausscheidung von Ferri-

<sup>1)</sup> 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:

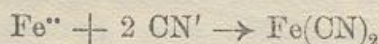


ein Vorgang, der mit Eisenpulver recht rasch von statten geht. Die Reaktion kann wesentlich beschleunigt werden, wenn außerdem der Luft-sauerstoff Zutritt hat und das gelöste Ferroeisen als Ferrihydrat ausfällt:

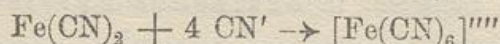


Die obigen beiden Gleichungen erklären das Rosten des Eisens in reinem sauerstoffhaltigen Wasser. Auch von verdünnter Natronlauge wird das Eisen unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Es kann daher auch in alkalischer Lösung bei Zutritt von Sauerstoff rosten, nicht nur in saurer Lösung.

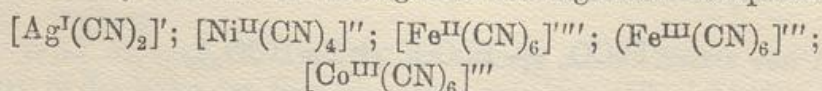
6. Cyankalium erzeugt gelbbraunes Ferrocyanid:



löslich im Überschuß unter Bildung von komplexem Ferrocyanion:

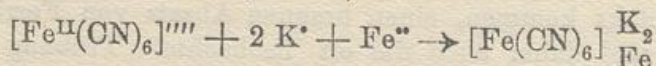


Das entstandene Kaliumferrocyanid, welches schön kristallisiert, ist kein Ferrosalz, sondern ein Kaliumsalz. Es gibt keine der vorerwähnten Reaktionen der Ferrosalze, die wässrige Lösung enthält daher keine Ferroionen, sondern Kalium- und  $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$ -Ionen. Die Erscheinung, daß Metallcyanide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



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

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

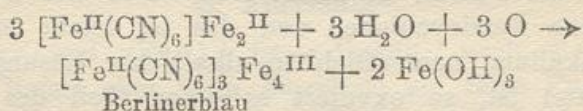


<sup>1)</sup> Vgl. E. Müller und W. D. Treadwell, Journ. f. pr. Ch. [2] 80 (1909), S. 170.



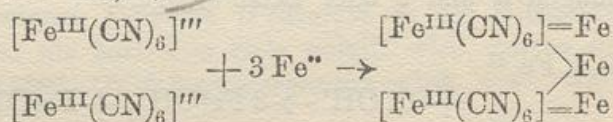
Mit einem großen Überschuß von Ferroion geht mehr davon in den Niederschlag, ohne daß jedoch ein vollständiger Ersatz des Alkalis erzielt wird. Allgemein geht der Ersatz des Alkalis in Alkali-ferrocyanid durch Schwermetallionen um so weiter, je mehr das Alkaliion hydratisiert ist. In Lithiumferrocyanid 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  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \overset{\text{Fe}}{=} \text{H}_2$  beigemischt sind.

Obgleich obige Fällungen weiß sind, erhält man sie fast immer hellblau, weil sie an der Luft sofort oxydiert werden unter Bildung von Ferrisalzen der Ferrocyanwasserstoffsäure, z. B.:

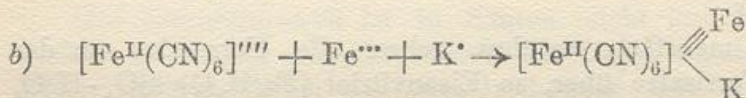
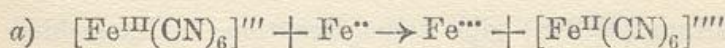


Auch das weiße Ferrokaliumpferrocyanid bläut sich an der Luft rasch infolge der Oxydation.

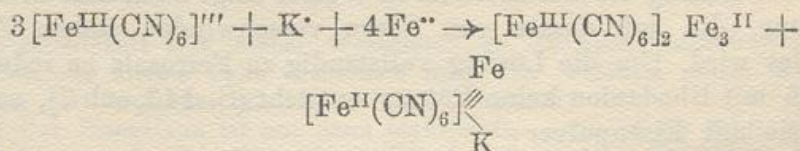
8. Ferricyankalium  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$  erzeugt in neutralen oder sauren Ferrosalzlösungen eine dunkelblaue Fällung, bestehend aus einer Mischung von Ferroferricyanid und Ferrikaliumferrocyanid (Turnbells Blau):<sup>1)</sup>



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



In Summa hat man:



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







### 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 Turnbells Blau zeigt metallisches Eisen an.

Hierauf wäscht man den Rückstand mit kaltem Wasser, bis alles Ferrochlorid entfernt ist, übergießt ihn dann mit verdünnter Salzsäure<sup>1)</sup> und versetzt das Filtrat mit Ferricyankalium; eine abermalige Fällung von Turnbells Blau zeigt nun Ferrooxyd an.

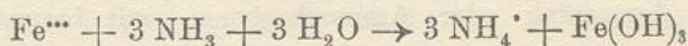
### B. Ferrisalze.

Das Ferrioxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 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.<sup>2)</sup> 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  $10^{-5}$  herabgesetzt wird.

### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak fällt braunes, gallertartiges Ferrihydroxyd, 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.

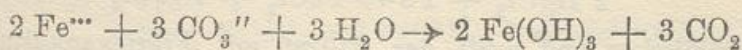
<sup>1)</sup> Entwickelt sich hierbei Wasserstoff, so ist noch metallisches Eisen vorhanden. In diesem Falle wiederholt man den Versuch, indem man die Digestion des Gemisches mit  $\text{HgCl}_2$  länger fortsetzt.

<sup>2)</sup> 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.

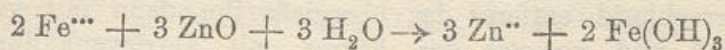


2. Kalium- und Natriumhydroxyd fallen ebenfalls Ferrihydroxyd, unlöslich im Überschuß.

3. Natriumkarbonat erzeugt eine braune Fällung von basischem Karbonat, das bei Siedehitze vollständig hydrolytisch zersetzt wird in Hydroxyd und Kohlendioxyd:

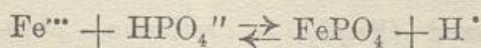


4. Zinkoxyd und Quecksilberoxyd fallen ebenfalls das Eisen als Ferrihydroxyd:

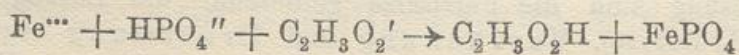


Von dieser Reaktion macht man in der quantitativen Analyse weitgehenden Gebrauch.

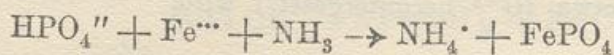
5. Natriumphosphat fällt gelblichweißes Ferriphosphat



Das Ferriphosphat ist in Essigsäure unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren. Die Fällung des Eisens mit Natriumhydrophosphat 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.

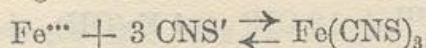
Durch Ammoniak wird das Ferriphosphat in braunes, basisches Phosphat, durch Kalilauge fast ganz in Ferrihydroxyd und Kaliumphosphat verwandelt, durch Schmelzen aber mit ätzenden Alkalien oder Alkalikarbonaten vollständig zersetzt.

6. Alkaliacetate erzeugen in kalter, neutraler Lösung eine dunkelbraune Färbung, herrührend von einem Triferri-hexaacetat-komplex, der als einwertig positives Anion auftritt:  $\left[ \text{Fe}_3 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 (\text{OH})_2 \right]^+$ ; beim Kochen der verdünnten Lösung tritt weitgehende Hydrolyse ein. Das Eisen fällt dabei quantitativ als basisches Acetat in braunen Flocken aus.



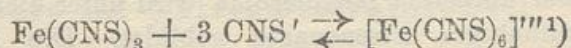
Bei Anwesenheit von organischen Oxysäuren (wie Weinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure usw.) und von mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glyzerin, Erythrit, Mannit, Zuckerarten) entstehen beständigere Komplexsalze, die auch beim Kochen und Zusatz von Alkali keine Fällung des Eisens ergeben. Von einem Tartration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

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



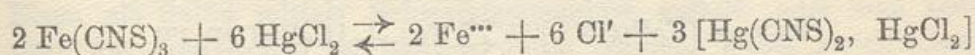
die durch einen Überschuß von Rhodanion verstärkt wird. Beim Schütteln mit Äther geht das  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  mit derselben roten Farbe, die es in Wasser besitzt, in den Äther über. Die Verteilung erfolgt etwa im Konzentrationsverhältnis 7:1 zwischen Äther und Wasser.

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



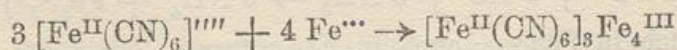
ganz analog dem Ferriicyankalium:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ . Das komplexe Salz ist in Äther unlöslich. Es rührt daher die rote Färbung von der Bildung des  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  her.

Diese Reaktion ist äußerst empfindlich, jedoch nicht immer zuverlässig. Enthält die Lösung viel Alkaliacetat, so ist die Färbung nicht zu erkennen. Auch bei Anwesenheit organischer Oxyverbindungen, wie Tartration usw., tritt die Reaktion in neutraler Lösung nicht auf, weil diese dann zu wenig Ferriionen enthält. Wohl aber beim Ansäuern 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.

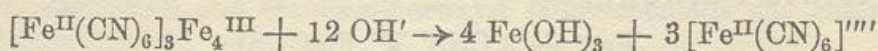
8. **Ferrocyankalium**  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$  erzeugt in neutralen oder sauren Ferrisalzlösungen eine intensiv blaue Fällung von Berlinerblau:



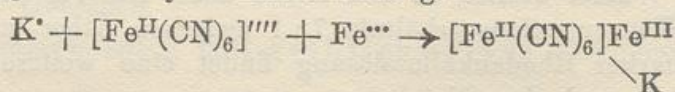
<sup>1)</sup>  $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]\text{K}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Vgl. Rosenheim, Zeitschr. für anorg. Ch. (1901), Bd. XXVII, 298.



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 Alkalisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure:

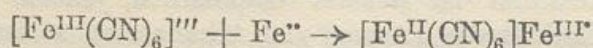


Außer dem unlöslichen Berlinerblau existiert noch ein lösliches Berlinerblau, das erhalten wird, indem man Ferrisalz zu überschüssigem Ferrocyankalium hinzufügt:

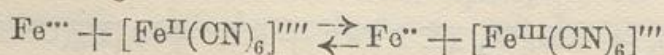


Neben dem normalen Berlinerblau wird unter diesen Umständen reichlich alkalihaltiges Eisencyanid gebildet. Die Ionisation des Alkalis im Niederschlag bedingt dann eine positive Aufladung des letzteren, die zur kolloidalen Zerteilung ausreicht.

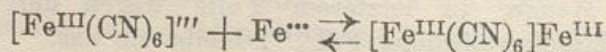
Dasselbe Salz wird ebenfalls erhalten, wenn man ein Ferrosalz zu überschüssigem Ferricyankalium setzt:



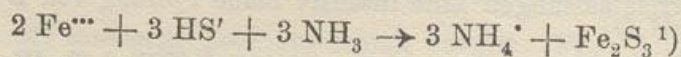
Dieser Körper ist in Wasser kolloidal gelöst und kann durch Zusatz von neutralen Alkalisalzen ausgefällt („ausgesalzt“) werden. Zu diesem Zweck versetzt man die Lösung mit viel Alkalichlorid, -nitrat oder -sulfat, worauf der ausfallende Niederschlag filtriert werden kann. Die tiefblaue Färbung des Berlinerblau und Turnbillsblau 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 Ferri-sulfid:

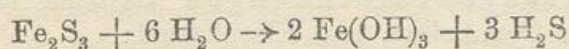


leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

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

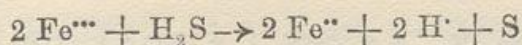


Ferrisulfid wird allmählich in der Kälte, momentan bei 100° durch Wasser hydrolytisch zersetzt:



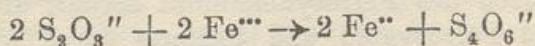
daher färben sich feuchte Niederschläge auf dem Filter nach einigen Stunden braun.

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.

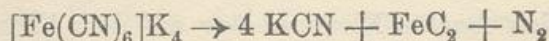
Bei Anwesenheit von Ferro- oder Ferricyanverbindungen läßt sich das Eisen nicht einmal mit Schwefelammonium abscheiden; wir müssen die Verbindung vollständig zerstören, bevor es gelingt, das Eisen nach den üblichen Methoden nachzuweisen.

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:



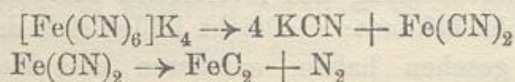
Die Ferricyanverbindungen hinterlassen ebenfalls Cyankalium und Eisenkarbid, entwickeln aber außer Stickstoff noch Dicyan:



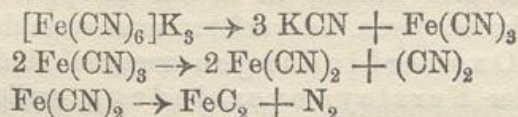
Man behandelt den Glührückstand zunächst mit Wasser, wodurch das Cyankalium in Lösung geht, unter Hinterlassung des Eisenkarbids, das nach der Filtration mit Salzsäure behandelt wird. Es löst sich unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen und Abscheidung von Kohlenstoff zu Ferrochlorid.

Obige Zersetzungen kann man sich wie folgt vorstellen:

Beim Erhitzen des Ferrocyankaliums zerfällt dieses zunächst in Cyankalium und Ferrocyanid und letzteres durch weiteres Erhitzen in Stickstoff und Eisenkarbid:

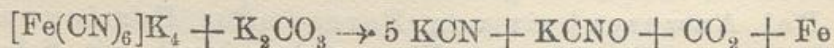


Das Ferricyanalkalium zerfällt in Cyankalium und das ganz unbeständige Ferricyanid, welches unter Abspaltung von Cyan in Ferrocyanid übergeht, um beim weiteren Erhitzen in Eisenkarbid und Stickstoff zersetzt zu werden:



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:



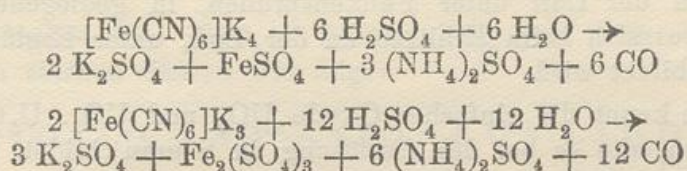
Beim Zusammenschmelzen der feuchten Salze tritt stets Ammoniakgeruch auf.

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 Platintiegel oder Porzellantiegel aus, indem man nur den Deckel erhitzt, und zwar so lange, als noch Schwefelsäuredämpfe entweichen. Den Rückstand, der aus Alkalisulfat und Ferro- oder Ferrisulfat, im wasserfreien Zustande, besteht, behandelt man mit etwas konzentrierter Salzsäure, erwärmt und fügt nach und nach Wasser hinzu. Auf diese Weise bringt man die Sulfate leicht in Lösung, was durch Wasser allein nur sehr schwer gelingt.

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird, bei schwacher Sättigung, in der Oxydationsflamme in der Hitze gelb, in der Kälte farblos und in der Reduktionsflamme schwach grünlich. Bei starker Sättigung wird die Perle in der Oxydationsflamme in der Hitze braun, in der Kälte gelb und in der Reduktionsflamme flaschengrün.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, hinterlassen alle Eisenverbindungen graue Flitter von metallischem Eisen, die man meistens nicht sieht, aber leicht mittels eines Magneten von der Kohle trennen kann. Viel eleganter und sicherer führt man diese Probe am Kohlensodastäbchen aus (S. 44).

### Uran U. At.-Gew. = 238.2.

Ordnungszahl 92; Dichte 18.7; Atomvolumen 12.7; Schmelzpunkt über 1300° C; Wertigkeit 3, 4 und 6;  $E_h \text{U}^{+++}/\text{UO}_2^{++} = 0.49$ .

Vorkommen: Das wichtigste Vorkommen ist das Uranpecherz  $\text{U}_3\text{O}_8$ , dem stets Blei, Eisen, Wismut und seltene Erden in Mengen von 20—30% beigemengt sind. Ferner findet sich das Uran in einigen seltenen Mineralien, wie Kupferuranglimmer (Torbernit)  $(\text{UO}_2)_2\text{CuP}_2\text{O}_8 + 8 \text{H}_2\text{O}$ , tetragonal; Kalkuranglimmer (Autunit)  $(\text{UO}_2)_2\text{CaP}_2\text{O}_8 + 8 \text{H}_2\text{O}$ , tetragonal; Uranocirit

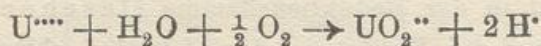


$(\text{UO}_2)_2 \text{BaP}_2\text{O}_8 + 8 \text{H}_2\text{O}$ ; Samarskit (ein Niobat von Eisen, Yttrium, Cer und Erbium mit wechselnden Uranmengen), Liebigit  $\text{U}(\text{CO}_3)_2, 2 \text{CaCO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , Cleveit<sup>1)</sup> und Carnotit.<sup>2)</sup>

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  $\text{U}_3\text{O}_8$  gebildet wird.

Man kennt die einfachen Oxyde  $\text{UO}_2$  und  $\text{UO}_3$ .  $\text{U}_3\text{O}_8$  ist nach den Ionen, die es bei der Auflösung in Säuren bildet, aufzufassen als  $2 \text{UO}_3 + \text{UO}_2$  oder  $(\text{UO}_4)_2\text{U}$ .  $\text{UO}_3$  erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von Uranyl nitrat  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  als gelbes Pulver. Es ist ein Säureanhydrid, das mit Metalloxyden Uranate bildet. Über  $300^\circ \text{C}$  gibt  $\text{UO}_3$  Sauerstoff ab und geht in  $\text{U}_3\text{O}_8$  über. Oberhalb  $560^\circ \text{C}$  setzt dann eine weitere Dissoziation ein, welche über das Zwischenoxyd  $\text{U}_2\text{O}_5$ <sup>3)</sup> zu  $\text{UO}_2$  führt. Zur vollständigen Überführung in  $\text{UO}_2$  erhitzt man bei heller Glut im Wasserstoffstrom. Ein Stickstoffgehalt des ursprünglichen Oxyds vermag diese Reduktion außerordentlich stark zu hemmen.

Dem  $\text{UO}_2$  entspricht das in grünen Nadeln sublimierbare, äußerst hygroskopische Chlorid  $\text{UCl}_4$ . Beigemischtes  $\text{UCl}_5$  kann, wie schon Roscoe gezeigt hat, durch Sublimation bei  $235^\circ \text{C}$  entfernt werden, so daß  $\text{UCl}_4$  leicht rein gewonnen werden kann. Die wässerige Lösung von  $\text{UCl}_4$  reagiert infolge von Hydrolyse sauer und enthält die grünen  $\text{U}^{IV}$ -Ionen, die leicht zu gelben Uranylionen oxydiert werden:



Die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff ist mit derjenigen von Ferrosalzen vergleichbar. Mit Alkalien und Ammoniak bildet  $\text{U}^{IV}$ -Ion hellgrünes gallertiges Hydroxyd. Ammonsulfid erzeugt infolge weitgehender Hydrolyse ebenfalls Hydroxyd, das in Alkalitartraten unter Komplexbildung löslich ist. Mit  $\text{HPO}_4$ -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.<sup>4)</sup> 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  $\text{U}^{IV}$ -Ionen nicht an.

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

<sup>2)</sup> Vgl. Vanadin.

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

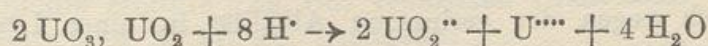
<sup>4)</sup> A. Rosenheim und H. Loebel, Z. anorg. Ch., 57, 234 (1908).



Beim Auflösen von  $\text{UO}_3$  in Säuren bilden sich die wichtigsten Ionen des Urans, die gelben Uranylionen  $\text{UO}_2^{++}$ , die sechswertiges Uran enthalten:



Das dunkelgrüne  $\text{U}_3\text{O}_8 = 2 \text{UO}_3$ ,  $\text{UO}_2$  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:

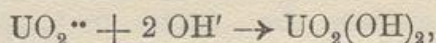


$\text{UO}_2^{++}$ -Ion bildet wie das Kation eines Schwermetalls ein schwerlösliches Sulfid. In alkalischem Milieu zeigt sich sonst der saure Charakter des Ions in der Bildung von Uranaten. Charakteristisch ist die Komplexbildung mit Karbonation.

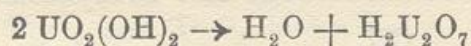
### Reaktionen der Uranylverbindungen auf nassem Wege.

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

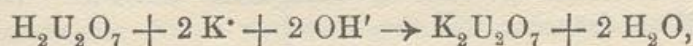
Zunächst entsteht das Uranylhydroxyd:



das sofort Wasser abspaltet und in Diuransäure übergeht:

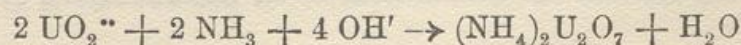


Durch weiteren Zusatz von Kalilauge wird der Niederschlag in Kaliumdiuranat übergeführt:



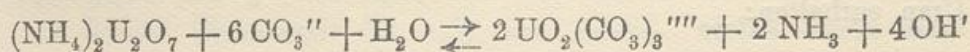
das bei vorsichtiger Neutralisation in der Wärme kristallisiert und sehr leicht filtrierbar erhalten werden kann. Im gallertigen Zustand ist der Niederschlag dagegen sehr schlecht filtrierbar. Dasselbe gilt auch von den der Fällung mit Ammoniak.

2. Ammoniak fällt in analoger Weise gelbes Ammoniumdiuranat,





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

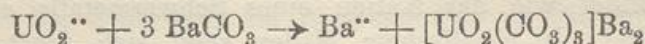


Die Reaktion ist umkehrbar. Ein Überschuß von Lauge fällt das Uran wieder als Alkalidiuranat aus. Durch längeres Kochen entweicht Ammonkarbonat, wobei Ammoniumdiuranat wieder ausfällt.

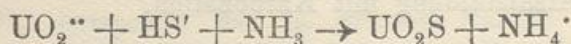
Die Alkaliuranate lösen sich auch in Natriumkarbonat und besser noch wegen der geringeren Alkalität in einer Lösung von Alkalibikarbonat.

Ebenso verhindern Alkalitartrate und Zitrare usw. wie bei Eisen, Aluminium und Chrom die Fällung mit Hydroxylion infolge der Bildung komplexer Salze.

4. Bariumkarbonat fällt in der Kälte alles Uran als Uranylbariumkarbonat aus<sup>1)</sup>:



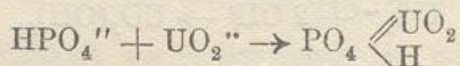
5. Schwefelammonium fällt braunes Uranylsulfid:



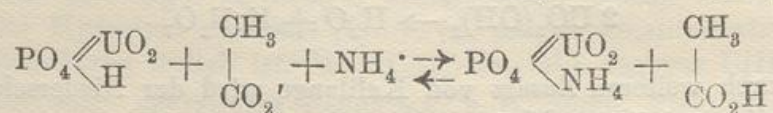
löslich in verdünnten Säuren und in Ammonkarbonat:

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

6. Natriumphosphat fällt gelblichweißes Uranylphosphat:

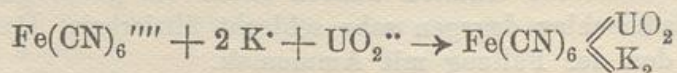


Bei Gegenwart von Ammonacetat fällt Uranylammoniumphosphat:



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:

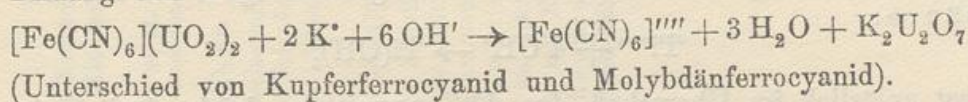


<sup>1)</sup> Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist die Abscheidung des Urans nicht quantitativ.

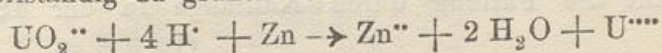


Bei Verwendung eines Überschusses von Uranylsalz nähert sich der Niederschlag der Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{UO}_2)_2$ , ohne jedoch ganz frei von Kalium zu werden.

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.

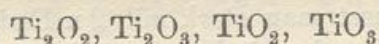
Die Borax- und Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme gelb, in der Reduktionsflamme grün gefärbt.

### Titan Ti. At.-Gew. = 47.90.

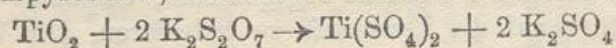
Ordnungszahl 22; Dichte 4.87; Atomvolumen 11; Schmelzpunkt über  $1800^\circ \text{C}$ ; Wertigkeit 2, 3 und 4.  $E_h \text{Ti}^{++}/\text{Ti}^{+++} = \text{ca. } -0.37$ ;  
 $E_h \text{Ti}^{+++}/\text{Ti}^{++++} = 0.06$ .

Vorkommen. Das Titan kommt in der Natur am häufigsten als Titandioxyd vor, und zwar als Rutil (tetragonal), Anatas (tetragonal) und Brookit (rhombisch). Ferner findet es sich in den Mineralien: Perowskit ( $\text{TiO}_3\text{Ca}$ ), Titanit oder Sphen ( $\text{CaSiTiO}_5$ ) und als Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) in vielen kristallinen 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  $\text{Ti}_2\text{O}_2$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  bilden Salze, welche violett gefärbt sind. Die  $\text{Ti}(2)$ salze sind in wässriger Lösung äußerst unbeständig<sup>1)</sup>; 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 Titansulfat verwandelt wird:



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

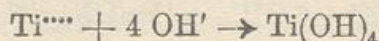
<sup>1)</sup> G. S. Forbes und L. P. Hall, J. Amer. Ch. Soc. 46, 385 (1924).



### Reaktionen auf nassem Wege.

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

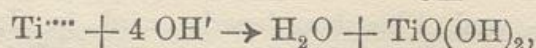
1. Kalilauge fällt in der Kälte weiße, gallertartige Orthotitansäure:



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

Geschieht die Fällung durch Kalilauge in der Hitze, so

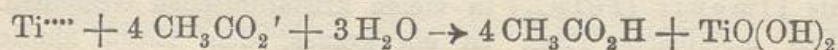
fällt das Titan als Metatitansäure,  $\text{Ti} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \\ - \text{OH} \end{array}$  aus:



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  $\text{TiO}_2$ , 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 Orthotitansäure, in der Wärme schwer lösliche Metatitansäure:

3. Alkaliacetate fallen bei Siedehitze das Titan quantitativ als Metatitansäure:



Wenn eine schwefelsaure oder salzsaure Lösung vorliegt, so neutralisiert man vorsichtig mit Soda bis zum Auftreten einer geringen Trübung. Hierauf säuert man stark mit 2 n Essigsäure an, verdünnt so weit, daß 0.1 g Titan in mindestens 300 ccm enthalten sind, und erhitzt eine halbe Stunde zum Sieden, wodurch das Titan quantitativ als Metatitansäure gefällt wird. Ein Zusatz von Kaliumsulfat begünstigt die Fällung.

Wenn die Metalle als Oxyde vorliegen, so schließt man durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat im Platintiegel auf. Die Schmelze löst man in kaltem Wasser<sup>1)</sup> und verfährt weiter wie eben angegeben. Die Trennung von den dreiwertigen Metallen ist nahezu quantitativ. Wenn größere Mengen Ferrieisen zugegen sind, empfiehlt es sich, mit schwefliger Säure auf die Ferrostufe zu reduzieren. Die Wahrscheinlichkeit, daß etwas Eisen mit in den Niederschlag geht, ist dann viel geringer.

<sup>1)</sup> 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:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  —  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  —  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ .  
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  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Prüfung auf Eisen: Man löst eine kleine Probe des Niederschlages in einigen Tropfen Salzsäure, verdünnt mit Wasser und fügt einen Tropfen Ferrocyankalium hinzu; eine dunkelblaue Fällung von Berlinerblau zeigt die Anwesenheit des Eisens an.

Prüfung auf Chrom: Man mischt eine zweite Probe des Niederschlages mit etwas Soda und Salpeter, bringt den Brei in eine Platinspirale und schmilzt in dem oberen Oxydationsraum der nicht leuchtenden Gasflamme. Nach dem Erkalten zerdrückt man die Schmelze auf einem Porzellanteller mit einem Glasstab, löst in Wasser, säuert mit Essigsäure an und fügt einen Tropfen Silbernitrat hinzu; eine rote Fällung von Silberchromat zeigt die Anwesenheit des Chroms an.

## Lösung.

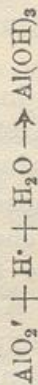
Die Lösung enthält:

$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2] (\text{NH}_4)_4$   
Man säuert mit Salzsäure an und fügt Ferrocyankalium hinzu; eine braune Fällung oder Färbung zeigt Uran an.

## Lösung.

Die Lösung enthält  $\text{AlO}_2\text{Na}$ .

Man versetzt tropfenweise mit Salzsäure, wobei die Lösung, sobald genug Salzsäure hinzugefügt worden ist, sich trübt, indem Aluminiumhydroxyd gefällt wird.



Man fährt fort mit dem Zusatz der Salzsäure, bis der Niederschlag sich löst. Zu der klar gewordenen Lösung setzt man Ammoniak, kocht und filtriert das nun gefällte Aluminiumhydroxyd (weiße, gallertartige Fällung) ab, wäscht gehörig aus und erhitzt eine kleine Probe mit Kobaltnitrat wie auf S. 121 angegeben. Thénardsblau zeigt die Gegenwart von Aluminium an.



Die so erhaltene körnige Metatitansäure läßt sich leicht filtrieren, solange die Lösung etwas freie Säure enthält. Beim Auswaschen mit reinem Wasser erhält man stets ein trübes Filtrat, daher muß dem Waschwasser immer etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt werden.

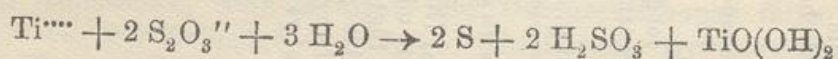
Bei der Abscheidung der Titansäure in der soeben geschilderten Weise beobachtet man am Boden des Gefäßes schillernde Farben, die sehr charakteristisch für Titansäure sind.

Anwesenheit von Weinsäure, Zitronensäure und anderen organischen Oxyverbindungen verhindert die oben erwähnten Reaktionen. Man muß in diesem Falle die organische Substanz entweder durch Glühen oder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (siehe S. 118 und 166) zerstören, das Titandioxyd in Schwefelsäure lösen und dann nach einer der obigen Methoden abscheiden.

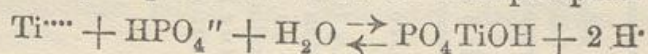
4. Ferrocyankalium erzeugt aus schwach sauren Lösungen eine braune Fällung.

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

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



7. Natriumphosphat fällt basisches Titanphosphat:



löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

8. Wasserstoffperoxyd. Versetzt man eine neutrale oder schwachsaure Lösung von Titansulfat mit Wasserstoffperoxyd, so färbt sie sich orangerot, und im Falle nur wenig Titan anwesend ist, hellgelb. Diese Reaktion, die auf der Bildung von  $\text{TiO}_3$  beruht, ist sehr empfindlich und eignet sich vortrefflich, um Spuren von Titan in Gesteinen nachzuweisen.<sup>1)</sup> 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.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Nach Al. Lehner lassen sich noch  $\frac{2}{1000}$  mg  $\text{TiO}_2$  mit Wasserstoffperoxyd nachweisen.

<sup>2)</sup> A. Classen, B. 21 (1888), S. 371.



Schmelzt man nach J. H. Walton jr.<sup>1)</sup> eine Titanverbindung im Nickeltiegel mit Natriumperoxyd ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), 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.

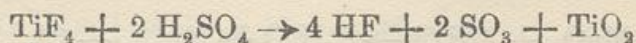
9. Unedle Metalle (Zn, Cd, Sn) erzeugen in mineralsaurer Lösung eine violette Farbe, herrührend von dreiwertigem Titan, z. B.:



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  $1250^\circ \text{C}$ ; Wertigkeit 2, 3, 4, 6 und 7;  $E_h \text{ Mn/Mn}^{++} = 1.0$ .

Vorkommen. Die wichtigsten Manganminerale sind:

<sup>1)</sup> Ch. Ztg. Rep. 1907, S. 329.



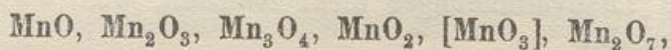
Pyrolusit (Braunstein) ( $\text{MnO}_2$ ), rhombisch. Polianit ( $\text{MnO}_2$ ), tetragonal kristallisierendes Mangandioxyd, isomorph dem Zinnstein und dem Rutil. — Braunit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), tetragonal. — Marcelin<sup>1)</sup>

— Manganit  $\text{Mn}-\text{OH}$ , rhombisch, isomorph dem Goethit und Diaspor. — Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), tetragonal. — Manganspat ( $\text{MnCO}_3$ ), hexagonal, isomorph dem Calcit etc.

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

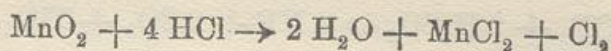
Es ist ein grauweißes Metall, das sich an feuchter Luft oxydiert und von verdünnten Säuren, sogar von der Essigsäure angegriffen wird, entsprechend dem sehr unedeln Charakter des Metalls.

Das Mangan bildet folgende Oxyde:



von denen das MnO basische Eigenschaften besitzt.

MnO löst sich in Salzsäure zu farblosem Manganochlorid,  $\text{MnCl}_2$ . 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 Manganoxiden in konzentrierter, warmer Schwefelsäure Sauerstoff entwickelt, bis alles Mangan auf die zweiwertige Stufe reduziert, als Manganosulfat vorliegt.

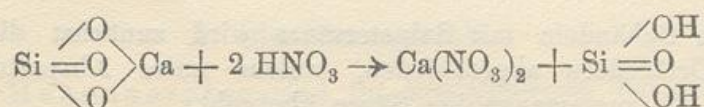
Sehr interessant ist das Verhalten der höheren Oxyde  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zu kochender, verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure. Das  $\text{MnO}_2$  wird gar nicht von der verdünnten Säure angegriffen, das  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  gibt die Hälfte seines Mangans an die Säure ab, während die andere Hälfte als braunes

Mangandioxydhydrat  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$  ungelöst zurückbleibt. Das  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  endlich gibt an die Säure  $\frac{2}{3}$  seines Mangans ab und hinterläßt ebenfalls braunes Mangandioxydhydrat.

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

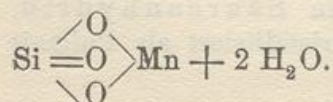
<sup>1)</sup> Marcelin ist eine isomorphe Mischung von Braunit und Manganosilikat.



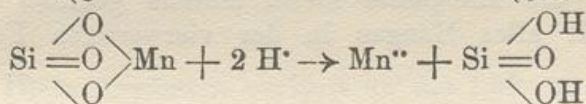
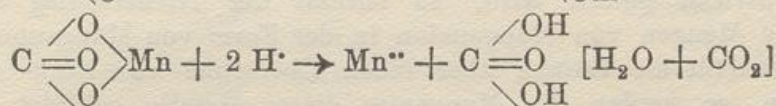
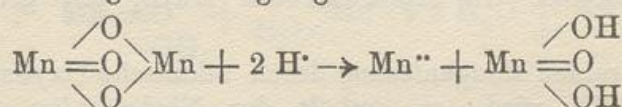


Das Mangandioxydhydrat verhält sich in der Tat in den meisten Fällen genau wie eine Säure; die Oxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  verhalten sich wie Mangano-salze dieser Säure und müssen daher als Manganite aufgefaßt werden.<sup>1)</sup>

So ist das  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  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)



Durch diese Auffassung ist es verständlich, daß  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  an verdünnte Salpetersäure die Hälfte seines Mangans abgibt, unter Abscheidung der manganigen Säure:



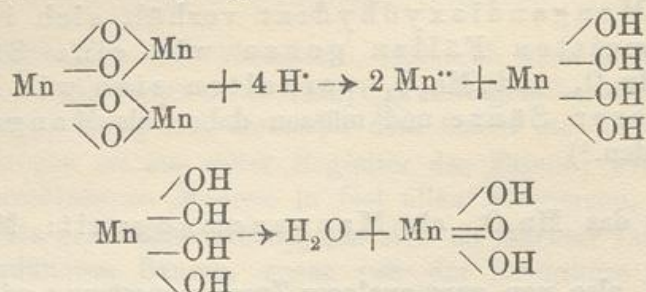
Das  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , welches an Salpetersäure  $\frac{2}{3}$  seines Mangans abgibt, muß als Derivat der orthomanganigen Säure  $\text{Mn} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ - \text{OH} \\ - \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$  auf-

gefaßt werden:  $\text{Mn} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ - \text{O} \\ - \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Mn}$

<sup>1)</sup>  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  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 Ammoniummanganalaun bekannt.



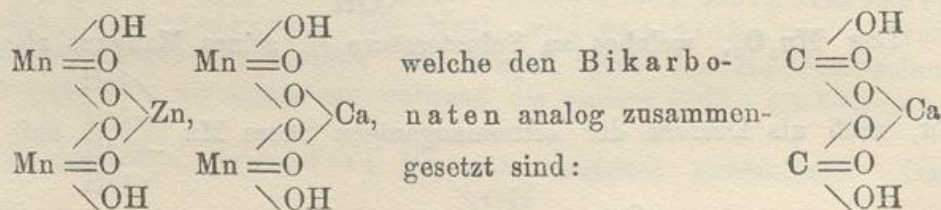
Durch Behandeln mit Salpetersäure wird zunächst die unbeständige Orthosäure abgeschieden, welche unter Abspaltung von Wasser in die metamanganige Säure übergeht:



Das  $\text{MnO}_2$  steht zum  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  in demselben Verhältnis, wie  $\text{CO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , wie  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  und wie  $\text{SnO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ; es verhält sich also das  $\text{MnO}_2$  ganz wie ein Säureanhydrid, ist zudem isomorph dem Zinnstein ( $\text{SnO}_2$ ), kristallisiert als Polianit ( $\text{MnO}_2$ ), wie der Zinnstein, tetragonal.

Bei der Auflösung von  $\text{MnO}_2$  in kalter, konzentrierter Salzsäure bildet sich zunächst  $\text{MnCl}_4$ , welches entsprechend dem allgemeinen Verhalten von vierwertigen Chloriden, keinen ausgesprochenen Salzcharakter mehr besitzt. In Äther ist das  $\text{MnCl}_4$  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 Manganion 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:



$\text{MnO}_3$  ist nicht isoliert worden, es sind aber grüne Salze, die Manganate  $\text{R}_2\text{MnO}_4$ , bekannt, die sich davon ableiten. Das  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , von welchem sich die Permanganate  $\text{RMnO}_4$  ableiten, ist ein ausgesprochenes Säureanhydrid.

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

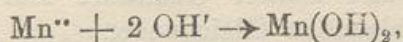


### A. Die Manganosalze.

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

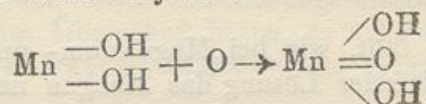
#### Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kali- oder Natronlauge fällt weißes Manganhydroxyd:

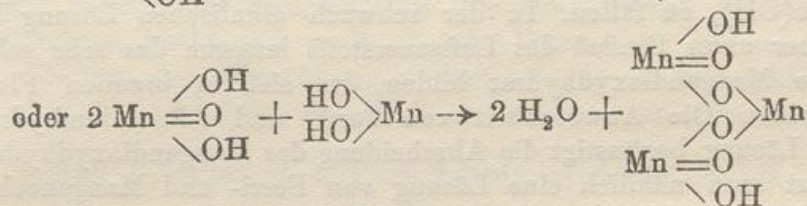
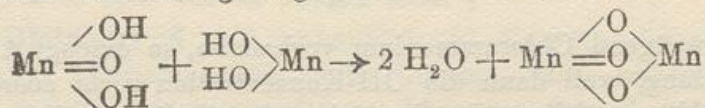


das an der Luft rasch braun wird unter Bildung von Manganomanganiten.

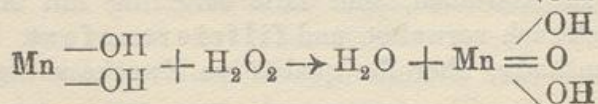
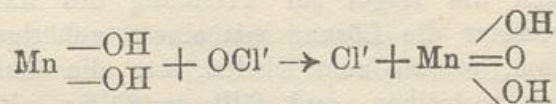
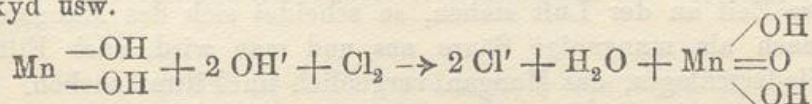
Zunächst wird ein Teil des Manganohydrats durch Luftsauerstoff zu manganiger Säure oxydiert:



welche, da sie mit der Base, Manganohydrat, 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.

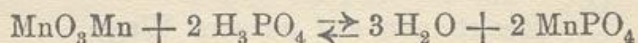


Manganomanganit kann im Sinne von

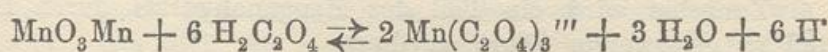
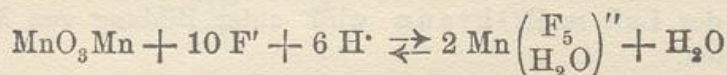




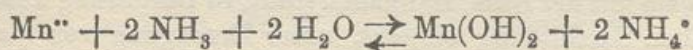
rotes Mangan(3)ion bilden. Der Vorgang wird begünstigt durch solche Anionen, welche zur Bildung komplexer Mangan(3)salze neigen. Besonders leicht löst sich der braune Niederschlag von Manganomanganit beim Erwärmen in starker Phosphorsäure unter Bildung einer violett-roten Lösung von Manganiphosphat:



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

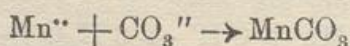


2. Ammoniak fällt, wie bei Magnesium- und Ferrosalzen aus neutraler, ammonsalzfreier Lösung das Mangan nur unvollständig als weißes Hydrat:



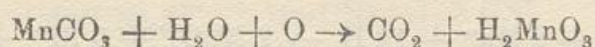
Ist genügend Chlorammonium vorhanden, so erzeugt Ammoniak keine Fällung, weil dann die OH-Konzentration nicht ausreicht, um das  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  zu fällen. In der schwach alkalischen Lösung kann sich aber unter Einfluß des Luftsauerstoffs langsam das sehr schwerlösliche Mangandioxydhydrat bilden, das sich in braunen Flocken ausscheidet. Die Anwesenheit von Ferri- und Aluminiumhydroxyd in der Lösung begünstigt die Abscheidung des Mangandioxydhydrates. Versetzt man nämlich eine Lösung von Ferri- und Manganochlorid mit genügend Chlorammonium und hierauf mit Ammoniak, so fällt nur das Eisen als rotbraunes Hydroxyd aus, während das Mangan in Lösung bleibt. Läßt man aber die Lösung vor der Filtration längere Zeit an der Luft stehen, so scheidet sich das Mangan nach und nach als manganige Säure aus und man wird, nach Filtration des Niederschlages, das Mangan vergeblich im Filtrat suchen. Hieraus ergibt sich die Regel zur Trennung des Mangans von Eisen etc.: Man versetzt die Lösung mit einem gehörigen Überschuß an Chlorammonium, erhitzt zum Sieden, um die Luft möglichst aus der Lösung zu vertreiben, und fällt sorgfältig mit Ammoniak, bis dieses ganz schwach vorwaltet, und filtriert sofort. Die Trennung ist nicht quantitativ, aber für qualitative Zwecke völlig ausreichend.

3. Alkalikarbonate fällen weißes Manganokarbonat:





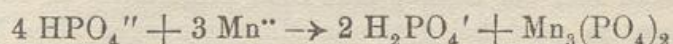
das durch langes Kochen an der Luft zum Teil in manganige Säure übergeht:



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

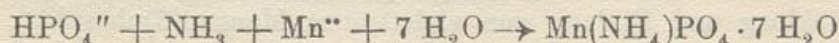
5. Bariumkarbonat erzeugt in der Kälte keine Fällung, wohl aber in der Hitze.

6. Natriumphosphat fällt weißes, tertiäres Manganophosphat:



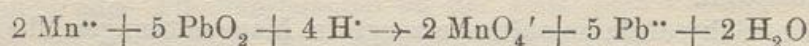
löslich in Mineralsäuren und Essigsäure.

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

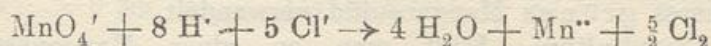


die in Wasser sehr schwer löslich sind.<sup>1)</sup>

7. Bleiperoxyd und konzentrierte Salpetersäure (Crums Reaktion).<sup>2)</sup> 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.  $\text{H}_2\text{CNOH}$  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).

<sup>1)</sup> Vgl. C. Brenner, Diss. Zürich 1919.

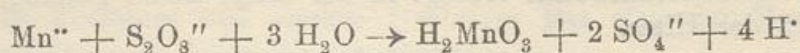
<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. 198 (1879), S. 362.



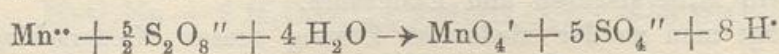
8. Natriumwismuthat oxydiert eine verdünnte schwefel- oder salpetersaure Mangansalzlösung schon in der Kälte zu Permanganat:



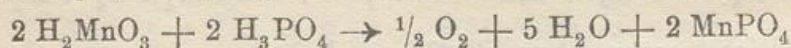
9. Ammoniumpersulfat.<sup>1)</sup> Erhitzt man eine schwach schwefel- oder salpetersaure Mangansalzlösung mit Ammoniumpersulfat, so fällt allmählich alles Mangan als manganige Säure aus:



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:<sup>2)</sup>



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

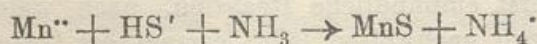


10. Kaliumperjodat in schwach saurer bis neutraler Lösung oxydiert Mangansalze in der Wärme zu Permanganat, die Flüssigkeit wird violettrot:



In alkalischer Lösung entsteht hydratisches Mangandioxyd und Manganojodat.

11. Schwefelammonium erzeugt in Manganlösungen fleischfarbiges, wasserhaltiges Mangansulfid:



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

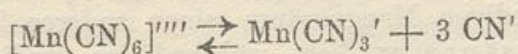
12. Cyankalium. Fügt man zu einer Mangansalzlösung Cyankalium, so entsteht ein bräunlicher Niederschlag, der sich im Überschuß von Cyankalium mit bräunlicher Farbe löst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen oder Erwärmen ein voluminöser grüner Niederschlag ab, bestehend aus:  $[\text{Mn}(\text{CN})_3]\text{K}$ , 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

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

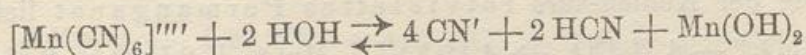
<sup>2)</sup> H. Lührig (Ch. Ztg. 1914, S. 781) benützt diese Reaktion, um geringe Manganmengen in Quellwässern zu bestimmen. Vgl. auch Ch. Ztg. 1913, S. 357, und Z. f. analyt. Ch. 1914, S. 591.



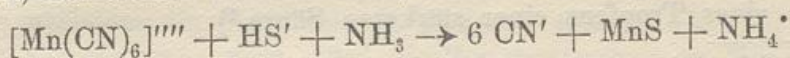
nur bei Gegenwart von viel Cyankalium existieren. Verdünnt man die gelbe Lösung mit Wasser, so scheidet sich das grüne Salz wieder ab:



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:

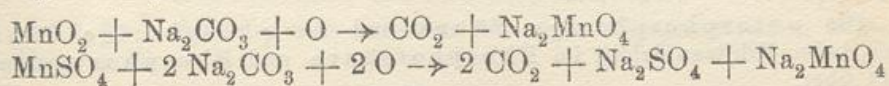


Diese Reaktion bietet ein bequemes Mittel, um Mangan von Nickel zu trennen, indem das Kaliumnickelocyanid beim Kochen der verdünnten Lösung mit Schwefelammonium kein Nickelsulfid abscheidet.

### 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 Alkalimanganat 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  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  über.

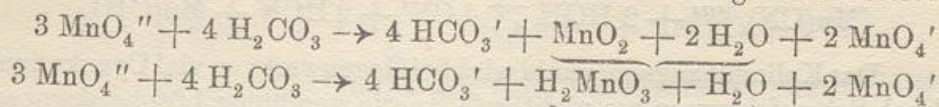
### B. Mangansäure und Permangansäure.

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.

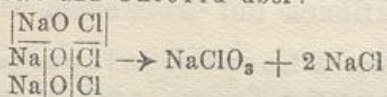
Diese Umwandlung geht so leicht vor sich, daß die grüne Manganatlösung durch bloßes Stehen an der Luft infolge der Einwirkung der Kohlensäure rotvioletttes Permanganat liefert:



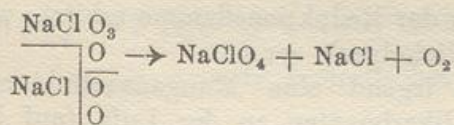
Viel schneller vollzieht sich jedoch die Umwandlung durch Zusatz eines Tropfens einer stärkeren Säure.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 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:

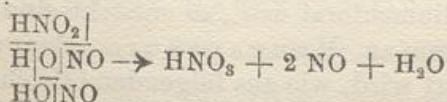
Die Hypochlorite gehen beim Eindampfen der wässrigen Lösung zur Trockene in Chlorat und Chlorid über:



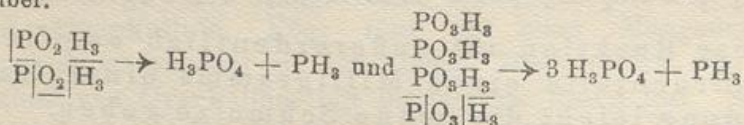
Beim Schmelzen des entstandenen Chlorats erhält man Perchlorat und Chlorid:



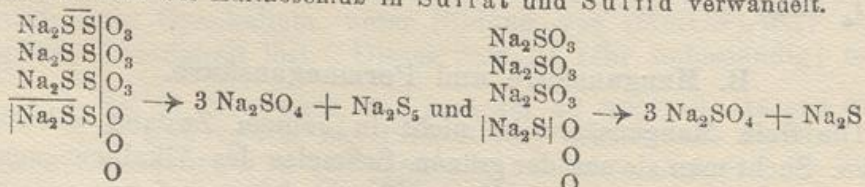
Die salpetrige Säure geht in wässriger Lösung über in Salpetersäure und Stickoxyd:



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

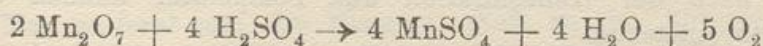


Ebenso werden die Alkalithiosulfate und die Alkalisulfite durch Glühen bei Luftabschluß in Sulfat und Sulfid verwandelt.





Die Permangansäure  $\text{HMnO}_4$ , obgleich viel beständiger als die Mangansäure, ist nur in wässriger Lösung bekannt, dagegen ist das Anhydrid ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) isoliert worden. Fügt man zu einem Permanganat unter Abkühlung konzentrierte Schwefelsäure, so scheiden sich rotbraune ölige Tropfen von  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  aus, die beim Erhitzen (es genügt schon die Reaktionswärme hierzu) 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  $\text{MnO}$  oder  $\text{MnO}_2$  reduziert.

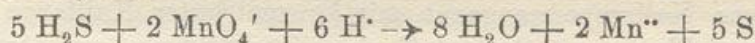
Beispiele zur Oxydation in saurer Lösung. In der Einleitung führten wir die Oxydation von Ferrosalzen mittels Kaliumpermanganat an; wir wollen hier noch einige andere wichtige Fälle erwähnen.

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

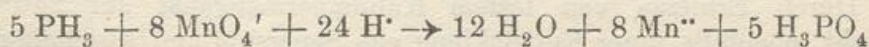


Ganz analog wird Brom- und Jodwasserstoff in saurer Lösung in der Kälte oxydiert.

Schwefelwasserstoff wird in der Kälte unter Abscheidung von Schwefel oxydiert:

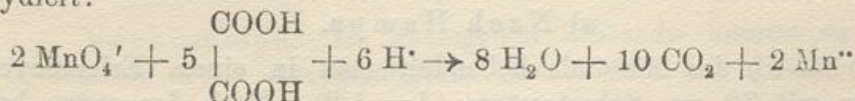


Die Wasserstoffverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons werden zu den entsprechenden Säuren oxydiert, z. B.:



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.

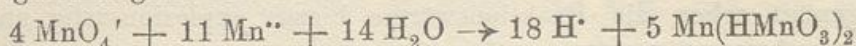
Oxalsäure wird in der Wärme vollständig zu Kohlensäure oxydiert:





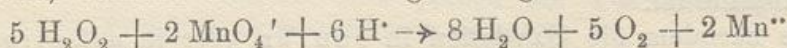
Auch von Weinsäure, Zitronensäure und vielen anderen organischen Säuren wird Permangansäure leicht reduziert.

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

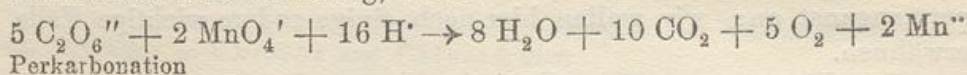


Je nach der Konzentration und Temperatur können andere Manganite entstehen.

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



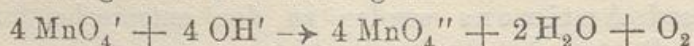
Alkali- und Erdalkalisuperoxyde sowie die Salze der Perkohlensäure reagieren in saurer Lösung mit Permanganat wie freies Wasserstoffsuperoxyd, sie reduzieren Permanganat sofort unter Sauerstoffentwicklung, z. B.:



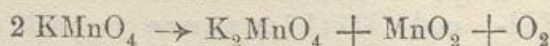
Die der Perkohlensäure analoge Perschwefelsäure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  entfärbt Permanganatlösungen nicht.

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  $240^\circ \text{C}$  entsteht, ebenfalls unter Entwicklung von Sauerstoff und Abscheidung von Braunstein, Kaliummanganat:



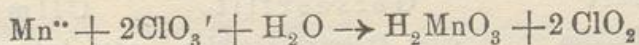
Nachweis von Spuren von Mangan in metallischem Eisen, Nickel und Kobalt.

a) Nach Hampe.

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  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  vorhanden ist, eingäschert, die Asche mit einigen Tropfen Schwefelsäure und  $\text{H}_2\text{O}_2$  erwärmt und die Lösung mittels  $\text{PbO}_2$  oder Ammoniumpersulfat in Permangansäure übergeführt (vgl. S. 161).

b) Nach G. v. Knorre.

0.5—1 g des Materials löst man im Becherglas in 60 ccm Schwefelsäure (1:10) auf, filtriert vom ausgeschiedenen Kohlenstoff etc., versetzt das Filtrat mit ca. 9 g Ammonpersulfat und 250 ccm Wasser und erhitzt 15 Minuten lang zum Sieden. Durch diese Operation wird alles Mangan in unlösliche manganige Säure verwandelt, die durch ein kleines Filter filtriert und wie oben weiter behandelt wird.

Bemerkung. Zur Prüfung von Eisen und Nickel auf Mangan leistet die Knorresche Methode vorzügliche Dienste, nicht aber zur Prüfung von Kobalt auf Mangan, denn in diesem Falle wird, bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen von Mangan, gar keine manganige Säure ausgeschieden; alles Mangan wird glatt zu Permangansäure oxydiert. Bei größeren 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  $1452^\circ\text{C}$ ; Wertigkeit 2, (3) und 4;  $E_{\text{h}}\text{Ni}/\text{Ni}^{++} = -0.22$ .

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 $\text{NiAs}_2$	Gersdorffit oder Arseniknickelkies $\text{NiAsS}$	Ullmannit oder Antimonnickelglanz $\text{NiSbS}$
---	---	--

B. Hexagonal (hemimorph, rhomboedrisch).

Nickelin oder Arseniknickel $\text{Ni}_2\text{As}_2$	Breithauptit oder Antimonnickel $\text{Ni}_2\text{Sb}_2$	Millerit oder Haarkies $\text{Ni}_2\text{S}_2$
--	--	--

Ferner kommt das Nickel als regulär kristallisierendes Oxyd, als Bunsenit ( $\text{NiO}$ ) vor, isomorph dem Periklas ( $\text{MgO}$ ), dem Manganosit ( $\text{MnO}$ ). Dann als Garnierit oder Numäit ( $\text{SiO}_4(\text{NiMg})\text{H} + \text{aq}$ ), 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  $\text{NiO}$  ist ein ausgesprochenes Basenanhydrid, das mit Säuren das zweiwertige  $\text{Ni}^{++}$ -Ion bildet.  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  dagegen verhält sich wie eine feste Lösung von  $\text{NiO}$  in  $\text{NiO}_2$ . Die aus alkalischer Lösung durch Oxydation erhältlichen schwarzen Nickeloxydhydrate zeigen dementsprechend je nach der Darstellungsmethode wechselnde Zusammensetzung. Niederschläge von der Formel  $\text{NiO}_2, \text{aq}$  zersetzen sich rasch unter Sauerstoffabgabe, wobei sie sich der Zusammensetzung  $\text{Ni}_2\text{O}_3, \text{aq}$  nähern.

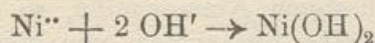
Auch beim Lösen der höheren Nickeloxyde in Säuren erhält man stets zweiwertige Nickelsalze. Der Überschuß an Sauerstoff entweicht bei der Auflösung in Schwefelsäure, bei der Auflösung in Salzsäure bedingt er eine entsprechende Chlorentwicklung.

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, Carbonat und Phosphat. Wie bei den typischen Schwermetallen ist das Sulfid schwerer löslich als das Hydroxyd.



# Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kaliumhydroxyd fällt apfelgrünes Nickelhydroxyd:

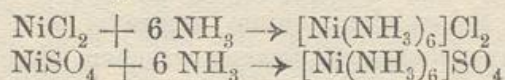


unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Säuren.

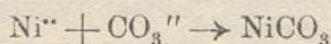
2. Ammoniak fällt in neutralen, ammonsalzfreien Lösungen grünes basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung, löslich mit blauer Farbe im Überschuß von Ammoniak unter Bildung von komplexen Nickelammoniaksalzen mit dem Kation  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ .

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:

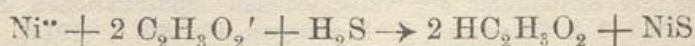


4. Ammonkarbonat verhält sich ähnlich, nur ist der entstehende Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels, unter Bildung von Nickelammoniakkarbonat, löslich.

5. Natriumhypochlorit fällt bei Gegenwart von Alkalien alles Nickel als braunschwarzes Nickelhydroxydhydrat, dessen Zusammensetzung zwischen  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  und  $\text{Ni}(\text{OH})_4$  variiert. Das vorhandene Alkali erzeugt zunächst Nickelhydroxyd, 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 Nickelhydroxyd. (Unterschied von Kobalt.)

6. Bariumkarbonat erzeugt in der Kälte keine Fällung; durch anhaltendes Kochen wird jedoch alles Nickel als basisches Karbonat niedergeschlagen.

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

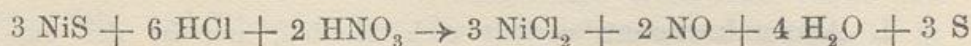




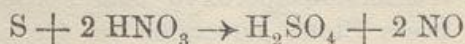
Aus der schwach essigsauren Lösung gefällt, erhält man das Nickelsulfid flockig und gut filtrierbar. Fällt man dagegen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark ammoniakalischer Lösung oder mit viel überschüssigem Ammonsulfid, so entsteht das Nickelsulfid leicht in kolloidaler Suspension von tief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

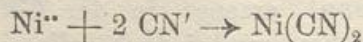
Das Nickelsulfid ist in verdünnten Mineralsäuren sehr schwer löslich,<sup>1)</sup> leicht dagegen in starker Salpetersäure und in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel:



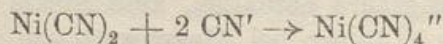
Der Schwefel scheidet sich hierbei meist als schwarze Haut aus. Es rührt dies daher, daß derselbe infolge der Reaktionswärme schmilzt, kleine Mengen des schwarzen Sulfids umhüllt und so vor der Wirkung der Säure schützt. Durch längere Einwirkung des Königswassers wird alles Sulfid gelöst und der Schwefel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



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:



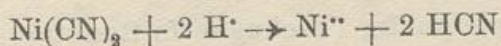
<sup>1)</sup> Über die Löslichkeit der verschiedenen Modifikationen des Nickelsulfids, vgl. Thiel & Gessner, Z. f. anorgan. Ch. 86, 1 (1914).



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



Das ausfallende  $\text{Ni(CN)}_2$  ist ziemlich schwer in Säure löslich; erst beim Erhitzen mit überschüssiger Mineralsäure wird allmählich der Niederschlag gelöst in dem Maße, wie sich der Cyanwasserstoff verflüchtigt:



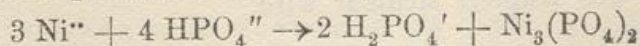
Das Kaliumnickelocyanid wird durch Schwefelammonium nicht zersetzt (Unterschied von Mangan und Zink), dagegen leicht durch Chlor, Brom und Hypochlorite, wobei das Cyanion zu Halogencyan,  $\text{XCN}$ , und das Nickel zu schwarzem Oxydhydrat oxydiert wird.

Fügt man daher zu einer Lösung von Kaliumnickelocyanid Natronlauge und leitet Chlor ein, so entsteht Nickelochlorid, das sich mit der Natronlauge zu Nickelhydroxyd umsetzt, und letzteres geht durch weitere Einwirkung von Chlor oder Brom in schwarzes, voluminöses Nickelihydroxyd über (vgl. S. 169). Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich und dient zum Nachweis des Nickels bei Gegenwart von Kobalt, da dieses aus der komplexen Cyanverbindung unter diesen Bedingungen nicht abgeschieden wird. Man vermeide einen zu großen Überschuß an Cyankalium, weil das Eintreten der Reaktion dadurch sehr verzögert wird. Die Reaktion kann nur dann eintreten, wenn die Lösung Nickelchlorid enthält, und dies ist erst der Fall nach dem Zerstören des überschüssigen Cyankaliums. Dann erst wird das komplexe Kaliumnickelocyanid zersetzt, d. h. es entsteht Nickelochlorid, worauf Natron und Chlor die Bildung des schwarzen Nickelihydroxyds bedingen.

Es gilt daher die Regel: Man verwende nur einen Tropfen der zu prüfenden Nickellösung, so daß 2—3 Tropfen Cyankaliumlösung genügen, um eine klare Lösung zu erzeugen, versetzt diese mit 2—3 ccm doppeltnormaler Natronlauge und leitet Chlor in der Kälte ein. Unter diesen Umständen entsteht der Niederschlag von schwarzem Oxydhydrat nach 1—2 Minuten sicher.

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

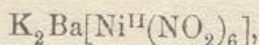
#### 9. Natriumphosphat fällt apfelgrünes Nickelphosphat:



leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

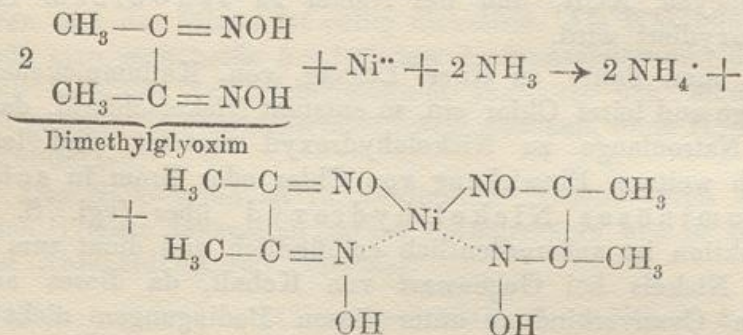


10. Kaliumnitrit erzeugt in verdünnten Nickellösungen keine Fällung (Unterschied von Kobalt). In sehr konzentrierter Lösung entsteht ein bräunlich roter Niederschlag von  $\text{Ni}(\text{NO})_2$ ,  $4 \text{KNO}_2$ . Bei Gegenwart von Erdalkalisalzen fällt gelbes, kristallinisches Komplexsalz, z. B.



das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, leicht dagegen in kochendem Wasser, mit grüner Farbe.

11. Dimethylglyoxim (Tschugaeffs Reaktion).<sup>1)</sup> 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.<sup>2)</sup> 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.  $\text{NH}_3$ ) betupft. Sofort entsteht ein roter Fleck. Bei Gegenwart von Kupfer tritt die rote Nickelfarbe auf, bevor die blaue Farbe des Kupfers sichtbar wird.

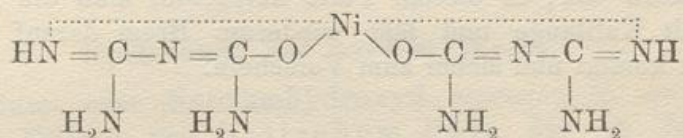
<sup>1)</sup> L. Tschugaeff, B. 38 (1905), S. 2520.

<sup>2)</sup> Werner, Neue Anschauungen der anorg. Chemie, 5. Aufl., S. 302.



Ähnlich dem Dimethylglyoxim verhält sich das  $\alpha$ -Benzildioxim, das mit Nickelsalzen auch eine rote kristallinische Fällung gibt (vgl. Ch. Ztg. 37 (1913), S. 773; ferner B. 1917, S. 708).

12. Dicyandiamidinsulfat,  $(C_2H_6N_4O) \cdot H_2SO_4$ . Mit Dicyandiamidinsulfat entsteht nach H. Grossmann<sup>1)</sup> 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 Nickelmenngen bildet sich ein roter Schaum und die Glaswandung überzieht sich mit einer Haut der rosenroten Kristalle. Bei noch geringeren Nickelmenngen 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.<sup>2)</sup>

### 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

<sup>1)</sup> H. Grossmann u. B. Schück, B. 39 (1906), S. 3356, Ch. Ztg. 1907, S. 535 und 911.

<sup>2)</sup> 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;  $E_h \text{ Co/Co}^{++} = -0.32$ .

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.

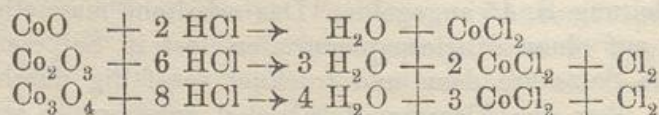
Die wichtigsten Erze sind: Smaltin oder Speiskobalt  $[(\text{CoNiFe})\text{As}_3]$ , rhombisch; Kobaltin oder Kobaltglanz  $[(\text{Co}, \text{Fe})(\text{As}, \text{S})]$ , regulär; Skutterudit oder Tesseralkies  $[\text{CoAs}_3]$ , regulär; Erythrin oder Kobaltblüte  $[(\text{AsO}_4)_2\text{Co}_3, 8 \text{ H}_2\text{O}]$ , 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:

Kobaltooxyd	Kobaltokobaltioxyd	Kobaltioxyd
CoO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

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-

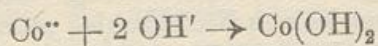


kaliumoxalat<sup>1)</sup> und die zahlreichen Kobaltammonialsalze.

Die Kobaltverbindungen 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.

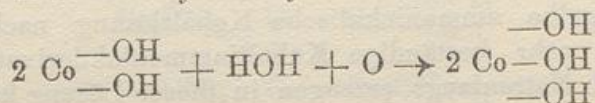
### Reaktionen auf nassem Wege.

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:



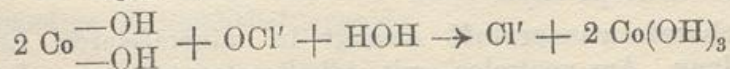
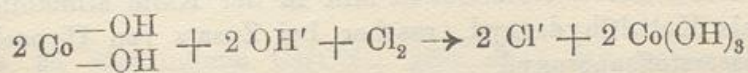
Bei Anwendung von mäßig konzentrierter Kalilauge entsteht oft in der Kälte sofort die rosenrote Fällung des Hydroxyds, manchmal erst nach einigem Stehen. Die Schnelligkeit der Reaktion hängt ganz von der Konzentration der Lauge ab.

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



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).

<sup>1)</sup> Das Kobaltkaliumoxalat ist grün gefärbt, löst sich in Wasser mit grüner Farbe und wird auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$ , so löst sich der zuerst entstehende Niederschlag mit blauer Farbe auf,<sup>1)</sup> 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,<sup>2)</sup> wie bei Magnesium, Mangan und Nickel (s. diese); Ammoniak erzeugt daher aus Kobaltlösungen bei Gegenwart von genügend Chlorammonium keine Fällung. An der Luft färbt sich die schmutziggelbe ammoniakalische Kobaltlösung nach und nach rötlich, indem sehr beständige Kobaltammoniakderivate entstehen.

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

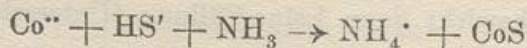
3. Alkalikarbonate erzeugen einen rötlichen Niederschlag von basischem Salz von wechselnder Zusammensetzung.

4. Ammoniumkarbonat fällt rötliches, basisches Salz, löslich im Überschuß.

5. Bariumkarbonat fällt in der Kälte bei Luftabschluß kein Kobalt; wenn aber zum Sieden erhitzt wird, so fällt alles Kobalt als basisches Salz. Bei Luftzutritt fällt in der Kälte allmählich alles Kobalt als Kobaltihydroxyd, rascher bei Zusatz von Hypochloriten oder Wasserstoffsuperoxyd.

6. Schwefelwasserstoff erzeugt in mineralsauren Lösungen keine Fällung. Aus neutralen, mit Alkaliacetat versetzten Lösungen fällt Schwefelwasserstoff alles Kobalt als schwarzes Sulfid.

7. Schwefelammonium fällt schwarzes Kobaltsulfid,

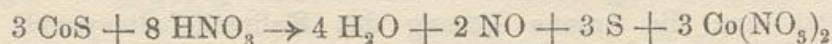


<sup>1)</sup> Ed. Donath, Zeitschr. f. anal. Ch. 40, S. 137 (1901).

<sup>2)</sup> Aus saurer Lösung fällt Ammoniak kein basisches Salz.

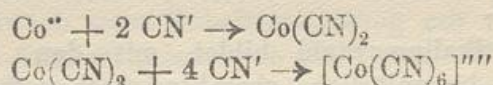


das im Vergleich zum Nickelsulfid viel weniger zur Bildung von Pseudolösungen neigt. Es ist unlöslich in Essigsäure und sehr schwer in verdünnter Salzsäure; löslich in konzentrierter Salpetersäure und in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel:

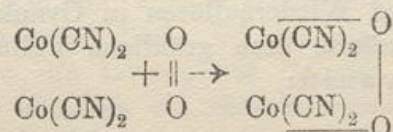


Durch längere Einwirkung von starker Salpetersäure geht allmählich aller Schwefel in Lösung.

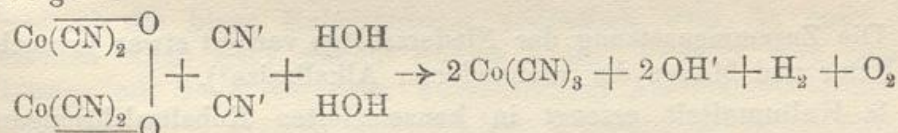
8. Cyankalium erzeugt in neutraler Lösung eine rotbraune Fällung, welche sich im Überschuß in der Kälte mit brauner Farbe, unter Bildung von Kaliumkobaltocyanid, löst:



Erwärmt man aber die neutrale braune Lösung einige Zeit an der Luft, so wird sie allmählich, unter Entwicklung von Wasserstoff, hellgelb. Sie enthält dann Kobalticyankalium von analoger Zusammensetzung wie das Ferricyankalium, und deutlich nachweisbare Mengen Wasserstoffperoxyd. Nach Manchot<sup>1)</sup> verläuft die Oxydation des Kobalto- zu Kobalticyanid wie folgt: Zunächst wird das Kobaltocyanid durch den Luftsauerstoff in ein „Moloxyd“ übergeführt:

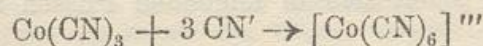


welches bei Gegenwart von KCN und Wasser in Kobalticyanid übergeht:

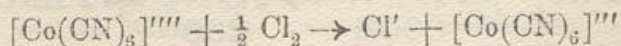


wobei ein Teil des freigesetzten Wasserstoffes in  $\text{H}_2\text{O}_2$  verwandelt wird.

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



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



<sup>1)</sup> Z. f. anorgan. Ch. 1901, Bd. 27, S. 397.



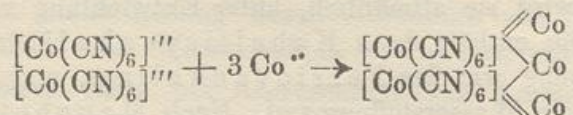
Durch überschüssiges Chlor, Brom usw. erleidet das Kobaltsalz keine weitere Zersetzung (Unterschied von Nickel).

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:



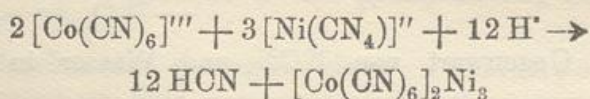
während das Kaliumkobalticyanid durch Salzsäure nicht zersetzt wird.

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



und mit Nickelsalzen grünliches Nickelokobalticyanid.

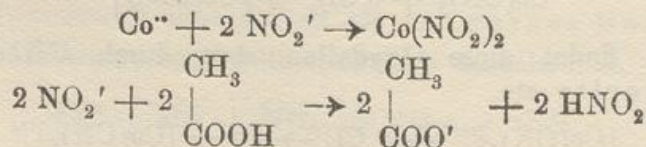
Enthält daher eine Kobaltsalzlösung noch Nickel, so gibt sie nach dem Fällern und Wiederauflösen in Cyankalium und Kochen, auf Zusatz von Salzsäure, eine grünliche Fällung von Kaliumnickelokobalticyanid:



Die Zusammensetzung der Niederschläge variiert etwas je nach der Natur und Menge der vorhandenen Alkalisalze<sup>1)</sup>.

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

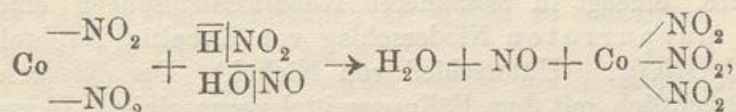
Der Vorgang spielt sich in folgenden Phasen ab:



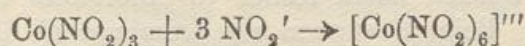
<sup>1)</sup> Vgl. Diss. J. U. Kubli, ETH (1925).



Die freie salpetrige Säure oxydiert das Kobaltonitrit zu Kobaltnitrit:

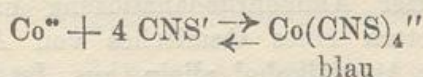


welches sich mit noch mehr Kaliumnitrit zu Kaliumkobaltnitrit umsetzt.



Diese Reaktion bietet ein ausgezeichnetes Mittel, um in Nickelsalzen kleine Mengen von Kobalt nachzuweisen.

10. Ammonrhodanat. (Vogels Reaktion.)<sup>1)</sup> 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 Amylalkohol<sup>2)</sup> (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.<sup>3)</sup> 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.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. 12, 2314. Ferner Treadwell, Z. f. anorgan. Ch. XXVI (1901), S. 105.

<sup>2)</sup> 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.

<sup>3)</sup> Wolff, Zeitschr. anal. Chem. 18, S. 33.

<sup>4)</sup> 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.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol  $C_{10}H_6OH(NO)^1$ , gelöst in 50%iger Essigsäure, erzeugt in salzsauerer Kobaltosalzlösungen einen voluminösen purpurroten Niederschlag von Kobalti- $\beta$ -Naphthol-nitrosit:  $Co(C_{10}H_6ONO)_3$ . (Unterschied von Nickel.) Der Niederschlag ist stets beträchtlich mit dem Fällungsmittel verunreinigt. In verdünnten Säuren und Basen ist er unlöslich, in steigendem Maße löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Anilin. Beim Erwärmen mit Ammonsulfid findet Zersetzung statt unter Bildung von Kobaltosulfid. Der trockene Niederschlag verpufft beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

#### Nachweis von Spuren von Kobalt in Nickelsalzen.

Zur Prüfung eines Nickelsalzes auf Kobalt versetzt man die neutrale oder schwach essigsaure Lösung einer größeren Menge desselben mit konzentrierter Ammonrhodanatlösung und schüttelt mit einigen Kubikzentimetern eines Gemisches von Amylalkohol und Äther 1 : 10, oder mit Amylalkohol allein, aus. Ist die oben schwimmende Amylalkoholätherschicht farblos, so enthält das Nickelsalz weder Eisen noch Kobalt; ist die Schicht rot oder rötlich, so ist Eisen vorhanden. In diesem Falle fügt man 2—3 ccm einer konzentrierten Ammonacetatlösung und 2—3 Tropfen einer 5%igen Weinsäurelösung, welche die Bildung von Ferrirhodanid verhindert, hinzu und schüttelt wieder; bei Anwesenheit von Kobalt wird die Amylalkoholätherschicht jetzt deutlich blau.

Nach dieser Methode läßt sich das Kobalt in einem 20-Centime- oder 25-Pfennigstück in kürzester Zeit sicher nachweisen. Zu diesem Zweck löst man  $\frac{1}{4}$  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, wässerigen Lösung im Zweifel sein, ob die Amylalkoholschicht gefärbt ist. In einem solchen Falle führt man die Reaktion in einem Scheidetrichter aus und läßt die unter der Amylalkoholschicht befindliche grüne Lösung abfließen, fügt dann zu der Amylalkohollösung noch 5 ccm 30—40%ige Ammonrhodanid-, 1 ccm Ammonacetatlösung und 1 Tropfen 5%ige Weinsäure hinzu und schüttelt. Nachdem sich die beiden Schichten getrennt haben, läßt sich die Blaufärbung sehr deutlich wahrnehmen.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme blau gefärbt. Hält

<sup>1)</sup> 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 Filtrierpapier in Salzsäure gelöst und getrocknet wird. Das Papier wird hierbei blau gefärbt (Unterschied von Nickel). Fügt man dann Natronlauge hinzu und setzt es der Einwirkung des Bromdampfes aus, so entsteht schwarzes Kobalthydroxyd,  $\text{Co}(\text{OH})_3$ .

### Zink Zn. At.-Gew. = 65.38.

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

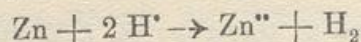
Vorkommen. Zinkspat, auch Galmei genannt ( $\text{ZnCO}_3$ ), isomorph dem Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) usw.; Kieselzinkerz ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), rhombisch, hemimorph, auch Hemimorphit genannt; Rotzinkerz ( $\text{ZnO}$ ), hexagonal, und Franklinit  $[(\text{Fe}, \text{Mn})_2 \text{O}_4]$  (Zn, Fe, Mn), regulär.

Das wichtigste Zinkerz ist die Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ), regulär, tetraedrisch-hemiedrisch. Das Schwefelzink ist isodimorph:

Blendengruppe (regulär, tetraedr.-hemiedr.)		Wurzitgruppe (hexagonal, rhomboedr.-hemiedrisch)	
Zinkblende .....	$\text{ZnS}$	Wurzit .....	$\text{ZnS}$
— .....	$\text{CdS}$	Greenockit .....	$\text{CdS}$
Manganblende ...	$\text{MnS}$	— .....	$\text{MnS}$
Troilit .....	$\text{FeS}$	Magnetkies .....	$\text{FeS}$
— .....	$\text{NiS}$	Haarkies .....	$\text{NiS}$
— .....	$\text{NiAs}$	Rotnickelkies .....	$\text{NiAs}$
— .....	$\text{NiSb}$	Breithauptit .....	$\text{NiSb}$

Das metallische Zink ist bläulichweiß. Bei niedriger Temperatur und bei ca.  $200^\circ$  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:

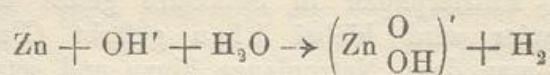


Salpetersäure löst es unter Bildung von Nitrat; dabei wird kein Wasserstoff entwickelt, sondern dieser wird verbraucht zur



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

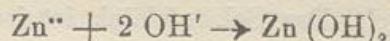


Das Zink bildet nur ein Oxyd  $\text{ZnO}$ . Dasselbe stellt ein weißes, unschmelzbares Pulver dar, das in der Hitze gelb, beim Erkalten wieder weiß wird. In Säuren löst es sich leicht unter Bildung des zweiwertigen Zinkions.

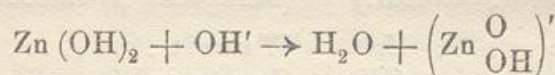
Die meisten Zinksalze sind weiß. In Wasser lösen sich das Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat, die übrigen sind darin unlöslich, leicht löslich dagegen in Mineralsäuren.

### Reaktionen auf nassem Wege.

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

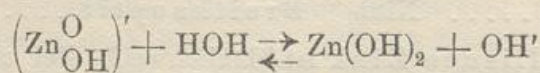


leicht löslich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Zinkaten:<sup>1)</sup>



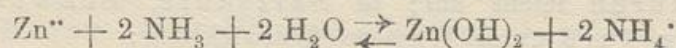
Das Zinkhydroxyd verhält sich daher wie das Aluminiumhydroxyd nicht nur als Base, sondern auch als schwache Säure.

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



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

2. Ammoniak fällt aus ammonsalzfreien, neutralen Lösungen Zinkhydroxyd:

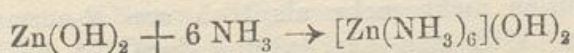


<sup>1)</sup> F. Foerster und O. Günther (Z. f. Elektroch. 6 (1900), S. 301) haben das Natriumzinkat  $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  + 3  $\text{H}_2\text{O}$  in Form von seidenglänzenden Nadeln aus solchen Lösungen erhalten.



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 fällen weißes, basisches Karbonat von wechselnder Zusammensetzung wie bei Magnesium (S. 83).

4. Ammonkarbonat ebenso, nur ist der Niederschlag im Überschuß unter Bildung des Ammoniakkomplexes löslich. Anwesenheit von Ammonsalzen verhindert die Fällung.

5. Bariumkarbonat fällt in der Kälte kein Zink, beim Kochen wird alles Zink als basisches Karbonat gefällt.

6. Natriumphosphat fällt gallertartiges, tertiäres Zinkphosphat, das bald kristallinisch wird und sich in Säuren und Ammoniak löst:



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.<sup>1)</sup>

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.<sup>2)</sup> 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-

<sup>1)</sup> Vgl. L. Brunner, Theorie der  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung der Metalle, Bull. de l'academie des sciences de Cracovie, Juli 1906, S. 603. Vgl. auch S. Glixelli, Z. f. anorgan. Ch. 55 (1907), S. 297.

<sup>2)</sup> Vgl. D. Chervet Diss. Zürich 1923, E. T. H. S. 34 ff.



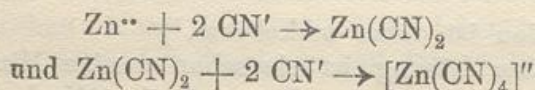
titativ wird, wenn man die Lösung nicht weiter mit Wasser verdünnt oder Alkaliacetat hinzufügt.

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*  $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  ( $= 1 \text{ g Zn}$ ) das Zink mittels  $\text{H}_2\text{S}$  quantitativ als  $\text{ZnS}$  ausfällen, so muß man das Salz in mindestens 150 *ccm* Wasser lösen, in der Hitze  $\text{H}_2\text{S}$  bis zum Erkalten einleiten, 12 Stunden stehen lassen und dann filtrieren. Setzt man aber der Lösung  $\text{NaCl}$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hinzu, so wird die Fällung nicht quantitativ.

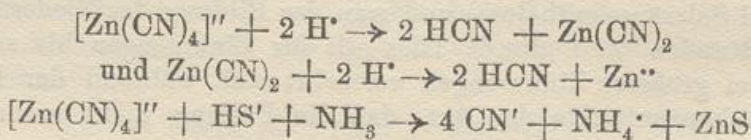
Das aus alkalischer Lösung mit Schwefelammonium gefällte Zinksulfid läßt sich schlecht filtrieren. Die erhaltenen Flocken von Zinksulfid stehen mit einer sehr fein verteilten kolloidalen Form des Niederschlages in einem Gleichgewicht. Beim Filtrieren geht das kolloidale Zinksulfid selbst durch feinporige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

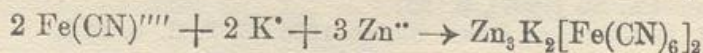
9. Cyankalium erzeugt eine weiße Fällung von Zinkeyanid, löslich im Überschuß des Fällungsmittels:



Das Kaliumzinkeyanid wird durch Säuren und Alkalisulfide leicht zersetzt.



10. Ferrocyanidkalium 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.<sup>1)</sup>

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, erhält man, wegen der leichten Flüchtigkeit des Zinks, kein Metallkorn, sondern einen Oxydbeschlag, der in der Hitze gelb, in der Kälte weiß ist.

Zinkoxyd oder solche Zinkverbindungen, welche beim Glühen in Oxyd übergehen, geben, mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und geglüht, eine grüne unschmelzbare Masse: Rinnmanns Grün. Man führt diese Reaktion aus, wie bei Aluminium (S. 121) angegeben.

### Trennung der Metalle der III. Gruppe von den Alkalien und alkalischen Erden.

Die Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe von denen der Alkalien und Erdalkalien geschieht durch Fällung mittels Schwefelammonium bei Gegenwart von Salmiak. Enthält aber die zu untersuchende Lösung Phosphorsäure, Oxalsäure oder auch viel Borsäure, so würden durch Ammoniak resp. Ammonsulfid Calcium, Strontium, Barium und Magnesium als Phosphate resp. Oxalate oder Borate mit den Gliedern der Schwefelammoniumgruppe niedergeschlagen werden. Dieser besondere Fall wird beim „Gang der Analyse“ näher erörtert werden.

Die Trennung der Metalle der Gruppe III geschieht nach den Tabellen II, III, IV, S. 187 ff.

## II. oder Schwefelwasserstoff-Gruppe.

Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn [Gold, Platin, Selen, Tellur, Vanadium, Wolfram, Molybdän, Thallium].

<sup>1)</sup> Vgl. W. D. Treadwell u. D. Chervet, Helv. 6, 550 (1923).