



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Gruppe II

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

Da sich das Alkali an der Bildung des Niederschlages beteiligt, hängt seine Zusammensetzung auch von der Natur und Konzentration des anwesenden Alkalis ab. Lithium und Natrium gehen nicht in den Niederschlag, Kalium und Rubidium mit je einem Ion auf ein Ferrocyanion und Cäsium mit der doppelten Menge. In der Reihe vom Lithium zum Cäsium steigt entsprechend auch die flockende Wirkung, welche mit äquivalenten Zusätzen zu kolloiden Lösungen von Schwermetallferrocyaniden verursacht wird.

Auch bei vielen andern Schwermetallsalzen mit großen, wasserhaltigen Anionen kann man einen analogen Basenaustausch beobachten.¹⁾

Reaktionen auf trockenem Wege.

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

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

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

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

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

II. oder Schwefelwasserstoff-Gruppe.

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

¹⁾ Vgl. W. D. Treadwell u. D. Chervet, Helv. 6, 550 (1923).

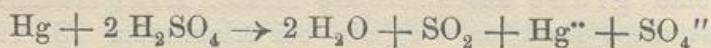
Quecksilber Hg. At.-Gew. = 200·6.

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

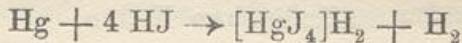
Vorkommen. Das Quecksilber kommt in der Natur hauptsächlich als rhomboedrisch kristallisierender Zinnober HgS vor, und zwar deuten alle Lagerstätten des Zinnobers auf dessen Abscheidung aus aufsteigenden Quellen. Nach G. F. Becker¹⁾ scheidet sich der Zinnober aus gelöstem Sulfosalz aus. Fast überall findet man neben Zinnober auch gediegenes Quecksilber. Ferner kommt Quecksilber als Bestandteil mancher Fahlerze vor und manchmal in sehr geringer Menge in Pyriten, was für die Darstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren sehr schädlich ist.

Das metallische Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall.

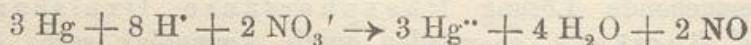
Als edles Metall kann das Quecksilber nur von stark oxydierenden Säuren gelöst werden. Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird es nicht gelöst, dagegen von konzentrierter Schwefelsäure. Die Auflösung zu Merkurisulfat geht nach folgendem Schema:



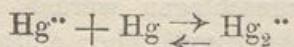
Bromwasserstoffsäure greift das Quecksilber kaum an; in Jodwasserstoffsäure löst sich das Metall leicht unter Wasserstoffentwicklung:



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



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



wobei sich das Verhältnis $\text{Hg}_2''/\text{Hg}'' = 120$ einstellt.

Von Chlor wird Quecksilber zunächst unter Bildung von Kalomel Hg_2Cl_2 angegriffen. Mit überschüssigem Chlor bildet sich dann weiter Merkurichlorid HgCl_2 (Sublimat).

Das Quecksilber bildet zwei Oxyde:

das gelbe und rote Mercurioxyd HgO und
das schwarze Mercurooxyd Hg_2O .

¹⁾ Geology of the Quicksilver Deposits of the Pacific slope, Washington 1888.

Tabelle II.

Trennung von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink.

Man versetzt die zum Sieden erhitzte und schwach saure, salmiakhaltige Lösung tropfenweise mit frisch bereitetem Schwefelammonium, bis keine weitere Fällung entsteht, filtriert und wäscht dreimal mit Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelammonium zugefügt hat, aus. Die erhaltenen Sulfide "Klatsch" man in eine Porzellanschale ab, übergießt mit kalter doppelnormaler ammonium mehr entwickelt wird, und filtriert.

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

Rückstand (CoS, NiS).

Man prüft den Rückstand auf Kobalt, indem man eine kleine Probe in der Boraxperle erhitzt:
Eine blaue Perle zeigt Kobalt an.
Zur Prüfung auf Nickel löst man eine kleine Probe des Sulfids in wenigen Tropfen Königswasser, dampft zur Trockene, löst in wenig Wasser, fügt Cyanalkali um, flügt 2–3 cm vollen Lösung des entstehenden Niederschlags zu, flügt 1 cm Natronlauge hinzu und leitet in die kalte Lösung Chlor ein (vgl. Seite 169). Bei Anwesenheit von Nickel entsteht nach wenigen Minuten eine schwarze Fällung von Ni(OH)₃. Noch besser lassen sich geringe Nickelmengen nach der Tschugaffschen Reaktion (Seite 172) nachweisen. Man versetzt die wässrige Lösung des Eindampfrückstandes mit 1 ccm einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim, kocht und flügt etwas Ammoniak hinzu; eine rosenrote Fällung zeigt Nickel an.

N.B. War beim Prüfen auf Kobalt die Perle braun, so ist die Anwesenheit des Nickels erwiesen; eine weitere Prüfung ist unnötig. Es können aber geringe Kobaltrückstände vorliegen sein. Um diese zu konstatieren, löst man eine größere Menge des Niederschlags in Königswasser, verdampft zur Trockne, löst in möglichst wenig Wasser, fügt eine konzentrierte Kaliumnitritlösung hinzu, säuert mit Essigsäure an und läßt 12 Stunden stehen. Ein gelber kristallinischer Niederschlag von [Co(NO₂)₆]K₂ zeigt Kobalt an. Noch besser lassen sich geringe Kobaltrückstände durch Vogelsche Reaktion nachweisen. Zu diesem Zwecke versetzt man die wässrige Lösung des Eindampfrückstandes mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumkobaltnat und schüttelt mit einigen Kubikzentimetern einer Mischung von 1 Teil Amylalkohol und 10 Teilen Äther aus. Färbt sich die obenauf schwimmende Amylalkoholätherlösung blau, so ist Kobalt an-

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

Man säuert mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein:
Ein weißer Niederschlag von ZnS zeigt Zink an.
Der Niederschlag wird filtriert, gewaschen und ein kleiner Teil desselben auf Filterpapier, das in einer Platinspirale festgehalten wird, gebracht, mit Salpetersäure behandelt, zur Trockne verdampft, mit verdünnter Kobaltnitratlösung befeuchtet und geglüht. Eine grüne unschmelzbare Masse (Rinnmanns Grün) zeigt Zink an (S. 185).

Tabelle III. Erste Trennung sämtlicher Glieder der Schwefelammoniumgruppe.

(Bei Anwesenheit von viel Kobalt anzuwenden.)

Die neutrale salmiakhaltige Lösung der Chloride wird bei Siedetemperatur tropfenweise mit farblosem Schwefelammonium versetzt, bis keine weitere Fällung entsteht. Man filtriert den entstandenen Niederschlag, bestehend aus: FeS , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, UO_2S , MnS , CoS , NiS , ZnS , und behandelt mit kalter, doppelnormaler Salzsäure in einer Porzellanschale, röhrt um, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr auftritt, und filtriert.

A. Rückstand [CoS , NiS].

B. Lösung $[\text{FeCl}_2, \text{UO}_2\text{Cl}_2, \text{AlCl}_3, \text{CrCl}_3, \text{MnCl}_2, (\text{Spuren } \text{NiCl}_2), \text{ZnCl}_2]$.

Nach Tabelle II zu untersuchen.	Man dampft auf $1 - 2 \text{ ccm}$ ein, oxydiert mit 1 ccm konz. Salpetersäure, fügt 20 ccm 30% -ige Natronlauge hinzu, kocht $2 - 3$ Minuten, fügt 20 ccm Wasser hinzu und filtriert. ¹⁾	C. Rückstand $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2, \text{Mn}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2]$.	D. Lösung $[\text{AlO}_2\text{Na}, \text{Zn}(\text{ONa})_2]$.
	Man löst in möglichst wenig konz. Salzsäure, verdünnt ein wenig mit heißem Wasser und kocht mehrere Minuten, fügt Chlorammonium hinzu, fällt kochend mit Ammoniak, bis letzteres eben vorwalzt, und filtriert möglichst rasch.	E. Niederschlag $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7]$.	F. Lösung $[\text{MnCl}_3 \text{ und Spuren } \text{NiCl}_2]$.
	Man löst in möglichst wenig konz. HCl , fügt viel Ammoniumkarbonat hinzu, erwärmt bis zum beginnenden Sieden (ja nicht lange kochen) u. filtriert:	G. Niederschlag $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$.	H. Lösung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2]$.
	L. Niederschlag $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$.		
	Mangan wird nach Tabelle II, Seite 187, nachgewiesen.		
			Der weiße, gallertartige Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Aluminium an. Man bestätigt durch die Thénardsche Blau-Reaktion, Seite 121.
			Man säuert mit Essigsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. Ein weißer Niederschlag von ZnS zeigt Zink an. Man bestätigt durch die Rinnmanns Grün-Reaktion, Tabelle II, Seite 187.
	Eisen und Chrom werden nach Tabelle I, Seite 153, nachgewiesen.	Uran wird nach Tabelle I, Seite 153, nachgewiesen.	

¹⁾ Nach dieser von Dr. Carl Mayr ausgearbeiteten Vorschrift gelingt es leicht 1 mg Zink bei Gegenwart von 0.1 g Fe-Al-Cr und Mn sicher nachzuweisen.

Tabelle IV. Zweite Trennung sämtlicher Glieder der Schwefelammoniumgruppe.

(Bei Anwesenheit von nur wenig Kobalt oder bei Abwesenheit desselben anzuwenden.)

Die Metalle seien als Chloride zugegen. Man oxydiert mit etwas Salpetersäure, um eventuell vorhandenes Ferrosalz zu Ferrisalz¹⁾ zu oxydieren. Nach der Oxydation erhitzt man längere Zeit zum Sieden, um alles freie Chlor²⁾ zu verjagen, fügt 20 ccm Ammoniumlösung hinzu, fällt bei Siedetemperatur mit möglichst wenig Ammoniak und filtriert rasch.

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

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

Man löst in möglichst wenig konz. Salzsäure, verdünnt etwas mit Wasser, fällt mit überschüssigem Natronhydrat und filtriert.	C. Niederschlag $[\text{AlO}_2\text{Na}]$.	D. Lösung $[\text{AlO}_2\text{Na}]$.	E. Niederschlag $[\text{MnS}, \text{ZnS}, \text{NiS}, \text{CoS}]$.	F. Lösung
Wird nach Tabelle III E, Seite 188, untersucht.	Man sauert mit Salzsäure an und fällt mit Ammoniak: Eine weiße, gallertartige Fällung zeigt Aluminium an. Man bestätigt durch Thénards Blau-Reaktion, S. 121.	Man vararbeitet den Niederschlag nach Tabelle II, Seite 187.	Man füllt mit farblosem Schwefelammonium und filtriert:	Die Lösung enthält nur Glieder der folgenden Gruppen; sie wird hier nicht weiter berücksichtigt.

¹⁾ Man erkennt, ob die Oxydation des Ferrosalzes vollständig ist, indem man eine herausgenommene Probe mit Ferricyankalium versetzt, wobei keine Spur von Blau- oder Grünfärbung (Turnbulls Blau) entstehen darf. Man führt diese Reaktion auf einem Porzellantiegeldeckel aus.

²⁾ Freies Chlor, entstanden durch die Einwirkung der Salpetersäure auf vorhandene Salzsäure oder Chloride. Entfernt man das Chlor nicht, so fällt das Mangan (Nickel und Kobalt) auf Zusatz von Ammoniak mit dem Eisenhydroxyd als $\text{Mn} = \text{O} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \text{OH}$, Ni(OH)_2

und Co(OH)_3 aus.

³⁾ Bei Anwesenheit von viel Mangan enthält dieser Niederschlag immer etwas davon; es ist dann anzuraten, die durch Ammoniak entstehende Fällung zu filtrieren, zu waschen, dann in Salzsäure zu lösen, die Lösung einige Minuten zu kochen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Das Filtrat der zweiten Fällung fügt man zu Lösung B. Noch viel schlimmer als Mangan verhält sich Kobalt. Dieses lässt sich, wenn im bedeutender Menge zugegen, sogar nach viermaliger Fällung nicht mittels Ammoniak vom Eisen etc. trennen, weil die ammoniakalische Lösung sehr rasch Sauerstoff aus der Luft anzieht, wodurch sich Co(OH)_3 bildet. In diesem Falle ist es immer besser, die Trennung nach Tabelle III vorzunehmen.

Beide Oxyde sind Basenanhride, von denen sich zwei Salzreihen ableiten:

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

A. Mercurisalze.

Die Mercurisalze sind meistens farblos. Das Jodid ist rot und gelb. Durch Erhitzen des roten, tetragonal kristallisierten Quecksilberjodids erhält man ein gelbes Sublimat, bestehend aus rhombischen Nadeln, welche allmählich in die rote tetragonale Modifikation übergehen; rasch, ja fast sprungweise erfolgt dieser Übergang durch Reiben. Dies ist eine allgemeine Eigenschaft isodimorpher Körper; die symmetrischere Form ist bei niedriger Temperatur die beständige.

Das Sulfid ist schwarz oder rot und sehr schwer löslich.

Die Löslichkeit der Halogenide nimmt vom Chlorid zum Jodid stark ab. Diese Salze zeigen anormale Dissociation. Sie sind nur sehr wenig in Ionen gespalten. Verschwindend klein ist die Dissociation beim Merkuricyanid. Der wenig polare Charakter dieser Salze macht sich dann auch in den Löslichkeitsverhältnissen der Merkurihalogenide bemerkbar:

100 Teile Wasser lösen

bei	10°	20°	50°	80°	100°	
	6·57	7·39	11·34	24·3	53·96	g $HgCl_2$

In salzsäurehaltigem Wasser ist das Mercurichlorid viel leichter löslich als in Wasser, und zwar nimmt die Löslichkeit mit der Konzentration der Salzsäure zu, infolge der Bildung der komplexen Säure $[HgCl_4]H_2$. Ebenso leicht löst es sich in Alkalichloridlösungen, unter Bildung sehr beständiger Salze von der Zusammensetzung $[HgCl_4]X_2$.

In Alkohol und Äther ist das Mercurichlorid viel leichter löslich als in Wasser; 1 Teil Salz löst sich in 3 Teilen Alkohol und in 15·1 Teilen Äther auf.

Das Mercuribromid ist schwer löslich in Wasser (94 Teile Wasser lösen bei 9° 1 Teil des Bromids), leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Äther. Das Jodid ist noch schwerer löslich.

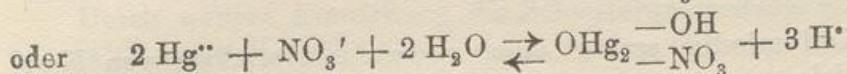
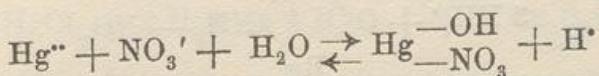
Mit Halogenionen bildet Merkuriion ziemlich beständige Komplexe Anionen, vorwiegend $(HgX_4)^{n-}$.

Charakteristisch für die ionisierenden Quecksilbersalze ist die Leichtigkeit, mit der sie hydrolytisch gespalten werden unter Bildung

von schwerlöslichen basischen Salzen. So zerfällt das Merkurisulfat mit viel Wasser, besonders leicht in der Wärme in ein gelbes, unlösliches, basisches Salz:



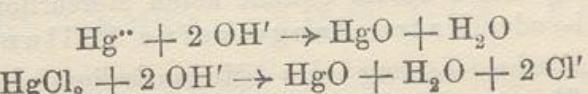
Auch das Mercurinitrat erleidet mit Wasser hydrolytische Spaltungen, unter Bildung von wenig löslichen, basischen Salzen:



Reaktionen auf nassem Wege.

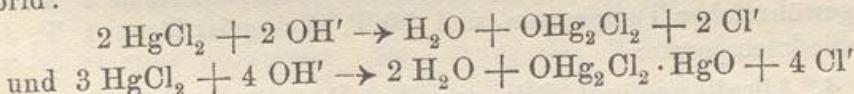
Man verwende Lösungen von Mercurichlorid und Mercurinitrat.

1. Kaliumhydroxyd fällt gelbes Mercurioxyd:



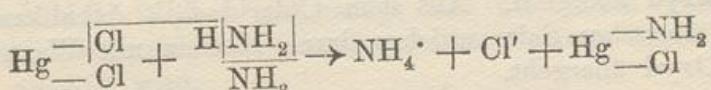
Die Hydroxyde der edlen Metalle sind äußerst unbeständig; sie spalten meist in der wässerigen Lösung Wasser ab und gehen in wasserfreies Oxyd über.

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

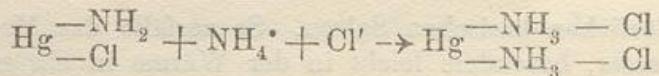


Das Mercurioxyd ist leicht löslich in Säuren, Alkalisulfiten, Alkalicyaniden und Alkalisulfiden bei Gegenwart von Alkalihydroxyden.

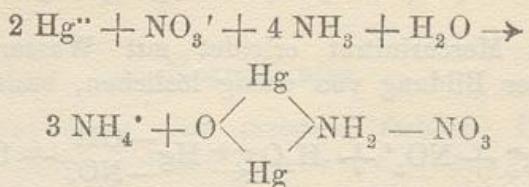
2. Ammoniak erzeugt in einer Lösung von Mercurichlorid eine weiße Fällung von Mercuriamidochlorid:



Diese Verbindung, das sogenannte „unschmelzbare Präzipitat“, verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Es ist löslich in Säuren und in heißer Ammonchloridlösung, in letzterer unter Bildung des „schmelzbaren Präzipitats“:



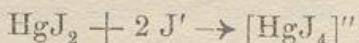
Läßt man Ammoniak auf Mercurinitrat einwirken, so resultieren stets weiße Oxyamidoverbindungen:



3. Kaliumjodid erzeugt einen roten Niederschlag von Mercurijodid:



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

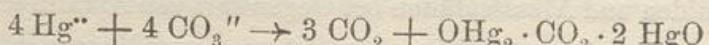


Die Lösung dieses Salzes enthält keine Mercuriionen, denn sie gibt mit Kali- oder Natronlauge keine Fällung.

Die alkalische Lösung des Mercurikaliumjodids ist das Neßlersche Reagens, das zum Nachweis geringer Spuren von Ammoniak dient. Es bildet sich hiebei die braune gefärbte Verbindung: $\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2 - \text{J}^1$, welche sich im Überschuß der Neßlerschen Lösung mit intensiv gelber Farbe löst (vgl. S. 72).

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

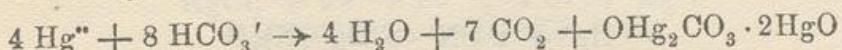
4. Alkalikarbonat fällt aus dem Nitrat, in der Kälte rotbraunes, basisches Karbonat:



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

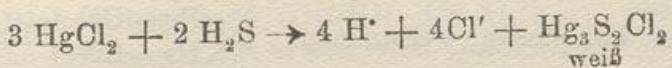
¹⁾ Nach Versuchen von W. Fisch im hiesigen Laboratorium erscheint es richtiger, den gelben Niederschlag als inneres Komplexsalz aufzufassen und wie folgt zu formulieren: $\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} - \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} - \text{J} \end{array}$

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

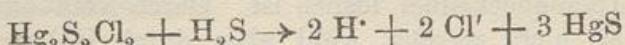


6. Schwefelwasserstoff erzeugt in Mercurichloridlösungen eine weiße, durch gelb über braun in schwarz übergehende Fällung.

Die weiße Verbindung entsteht nach dem Schema:

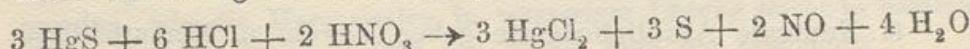


Durch weitere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs erhält man das schwarze Mercurisulfid:

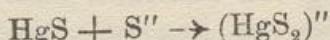


Das Quecksilbersulfid ist in verdünnten, kochenden Säuren unlöslich. Heiße starke Salpetersäure verwandelt es allmählich durch längeres Kochen in das Nitrat.

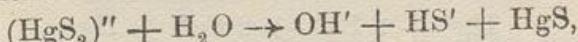
Durch Königswasser wird es leicht unter Bildung von Chlorid und Abscheidung von Schwefel gelöst:



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



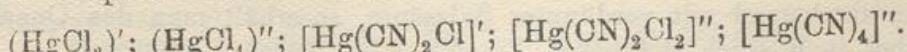
Durch Wasser wird diese Verbindung vollständig hydrolytisch gespalten, indem sich Mercurisulfid, Kaliumsulfhydrat und Kaliumhydroxyd bilden:



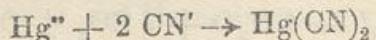
daher ist es stets notwendig, die Lösung des Schwefelquecksilbers, entweder mittels viel Schwefelkalium oder mit wenig Schwefelkalium und viel Kalilauge vorzunehmen; man muß die Hydrolyse zurückdrängen.

Auch durch Druck wird die Hydrolyse verhindert und so erklärt sich das Vorkommen des Zinnobers in der Natur. In der Tiefe von alkalischen Schwefelquellen entsteht die Sulfoverbindung, die, sobald sie mit dem Wasser emporsteigt und an Stellen geringeren Druckes gelangt, nach obiger Gleichung unter Abscheidung von Schwefelquecksilber zersetzt wird.

7. Cyankalium erzeugt in Mercurichloridlösung keine Fällung, Cyanion und Chlorion bilden mit Mercuriion eine Reihe von komplexen Anionen, z. B.

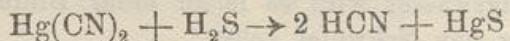


In konzentrierter Mercurinitratlösung erzeugt Cyankalium eine Fällung von Mercuricyanid.



das sich in mehr Wasser und in Cyankalium löst.

Das Quecksilbercyanid ist das einzige wasserlösliche Cyanid der schweren Metalle. Es löst Quecksilberoxyd merklich auf, unter Bildung der komplexen Verbindung: $\text{O} \begin{cases} \text{Hg}-\text{CN} \\ \text{Hg}-\text{CN} \end{cases}$. Das Quecksilbercyanid wird weder durch Alkalikarbonate noch durch ätzende Alkalien gefällt, weil das Quecksilberoxyd in Cyankalium und Cyanquecksilber löslich ist. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es nicht zersetzt, wohl aber durch Halogenwasserstoffe, und zwar am schwersten durch Chlorwasserstoff, am leichtesten durch Jodwasserstoff; durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefelquecksilber.



8. Neutrale Alkalichromate geben, sowohl in Mercurichlorid- als in Mercurinitratlösungen, eine gelbe Fällung von Mercurichromat, die nach einigem Stehen, rascher beim Kochen, rot wird, wahrscheinlich unter Bildung von basischem Salz.

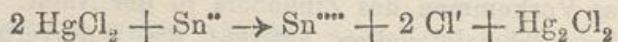
9. Alkalidichromate erzeugen in Mercurichloridlösung keine, in Mercurinitratlösung eine gelbbraune Fällung.

10. Ferrosulfat reduziert Mercurinitrat beim Kochen zu Metall:

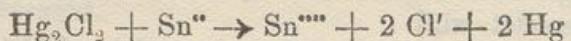


Mercurichlorid und ebenso das Cyanid werden durch Ferrosalze nicht reduziert.

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

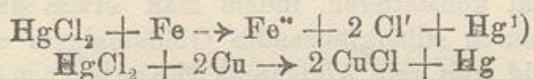


und bei weiterer Einwirkung zu Metall:



Das metallische Quecksilber scheidet sich hiebei als graues Pulver ab. Gießt man die überstehende Flüssigkeit ab und kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, so erhält man das Quecksilber in deutlich sichtbaren Tropfen.

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

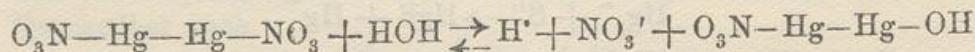


Bringt man einen Tropfen Quecksilbersalzlösung, sei es Mercuro- oder Mercurisalz, auf ein Stück blankes Kupferblech, so entsteht ein grauer Fleck, der nach dem Trecknen und Reiben silberglanzend wird.

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

B. Mercurosalze.

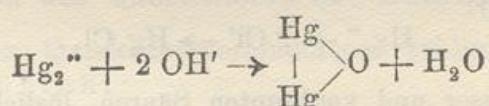
Die Mercurosalze enthalten alle die zweiwertige Mercurogruppe: — Hg—Hg — und gehen mehr oder weniger leicht, unter Abspaltung von Metall, in Mercurisalze über. Die sauerstoffhaltigen Salze werden, wie die Mercurisalze, in wässriger Lösung leicht in basische Salze verwandelt, so zerfällt das Nitrat nach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



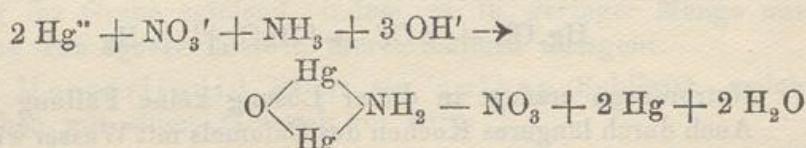
Das Mercurochlorid (Calomel) ist unlöslich in Wasser und Salzsäure, löslich in Salpetersäure und Königswasser.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kalilauge erzeugt eine schwarze Fällung von Mercurooxyd:



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



¹⁾ Diese Reaktion wird verwendet, um neben FeO metallisches Eisen nachzuweisen (vgl. S. 141).

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 39, 792 (1926), 41, 546 (1928).

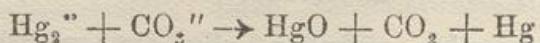
Daß diese Fällung wirklich metallisches Quecksilber enthält, kann man leicht konstatieren, indem man etwas davon auf reines Gold reibt, wodurch silberglänzendes Goldamalgam entsteht.

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



Durch Kochen des schwarzen Niederschlages mit verdünnter Salzsäure oder konzentrierter Chlorammoniumlösung geht das Mercuriaminsalz in Lösung, unter Hinterlassung von Quecksilbertropfen.

3. Alkalikarbonate geben zuerst eine gelbliche Fällung von basischem Karbonat, das rasch grau wird, indem es beim Erhitzen in Mercurioxyd, metallisches Quecksilber und Kohlendioxyd zerfällt:

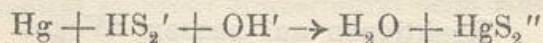


4. Ammonkarbonat erzeugt dieselben Fällungen wie Ammoniak.

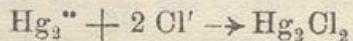
5. Schwefelwasserstoff erzeugt sofort eine schwarze Fällung von Mercurisulfid und Quecksilber (Unterschied von Mercurisalzen):



Der schwarze Niederschlag löst sich nicht vollständig in Schwefelkalium; das Quecksilber bleibt ungelöst, dagegen löst es sich in Alkalipolysulfid unter Reduktion desselben zu normalem Sulfid und Bildung von Sulfosalz:



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



unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in starker Salpetersäure und in Königswasser, ebenso in heißer konzentrierter NaCl -, KCl - und NH_4Cl -Lösung, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, unter Bildung von sehr beständigem Komplexsalz:

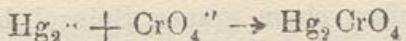


Natronlauge erzeugt in dieser Lösung keine Fällung von HgO .

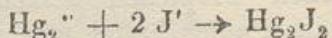
Auch durch längeres Kochen des Calomels mit Wasser wird es grau, indem es in geringer Menge in Mercurichlorid und Quecksilber zerfällt.

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

7. Neutrales Kaliumchromat fällt in der Hitze rotes Mercurochromat:



8. Jodkalium fällt grünes Mercurojodid:



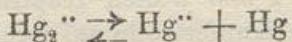
löslich im Überschuß des Fällungsmittels, unter Bildung von Mercurikaliumjodid und Abscheidung von Quecksilber



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



Diese korrelative Oxydation und Reduktion von Mercuroion, die wir schon wiederholt angetroffen haben, wird verständlich wenn man bedenkt, daß 0·8% Mercuriion neben Mercuroion mit metallischem Quecksilber nach



im Gleichgewicht stehen. Werden nun die Mercuriionen vor den Mercuroionen durch Fällung oder Komplexsalzbildung entfernt, so muß ein Zerfall von Mercuroion in Mercuriion und Quecksilber eintreten.

Reaktionen des Quecksilbers auf trockenem Wege.

Die meisten Quecksilerverbindungen sublimieren beim Erhitzen im Glührohr:

Mercurichlorid¹⁾ schmilzt zuerst und geht dann leicht in Dampf über, der sich an den kälteren Wandungen kristallinisch kondensiert.

Mercurochlorid sublimiert; das Sublimat ist fast weiß, ein wenig ins Graue spielend, indem es in geringer Menge unter Abspaltung von Quecksilber in Mercurichlorid übergeht.

Das Mercurojodid liefert ein gelbes Sublimat, welches beim Reiben mit einem Glasstab rot wird.

Die Sauerstoffverbindungen liefern alle (mehr oder weniger vollständig) Metall.

¹⁾ Mercurichlorid schmilzt bei 265° und siedet bei 307°.

Das Sulfid liefert ein schwarzes Sublimat.

Alle Quecksilberverbindungen, mit Soda gemischt und im Glithrehr erhitzt, liefern einen grauen Spiegel, bestehend aus feinen Tröpfchen Quecksilber. Um die Tröpfchen bequem sehen zu können,wickelt man etwas Fließpapier um einen Glasstab und reibt damit den Spiegel. Die kleinen Tröpfchen fließen dann zusammen zu größeren Tropfen, die am Papier haften und aus dem Glase entfernt werden können.

Nachweis des Quecksilbers in Harn.¹⁾

500 bis 1000 *ccm* des Harns versetzt man mit 0·5% Salz oder Schwefelsäure, fügt 0·5 g Kupferwolle hinzu und hält unter Rührung während 10 bis 15 Minuten auf 60 bis 80°C. Besser ist es, die heiße Lösung langsam über die Kupferwolle, die sich in einem Reagensglas mit Hahn befindet, zirkulieren zu lassen. Das Quecksilbersalz wird durch das Kupfer reduziert und als Amalgam an das Kupfer gebunden. Man bringt die mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene trockene Kupferwolle in ein 0·5 cm weites Reagensglas aus schwerschmelzbarem Glas, das man etwa 5 cm von der Probe entfernt zu einer 1 mm weiten Kapillare auszieht. Nach dem Erkalten erhitzt man die Kupferwolle auf dunkle Rotglut. Das Quecksilber destilliert ab und setzt sich an den kälteren Teilen der Kapillare in feinen Tröpfchen ab, die als grauer Metallspiegel erscheinen. Ist die Quecksilbermenge bedeutend, z. B. mehr als 1 mg, so kann man die Tröpfchen Quecksilber deutlich mit der Lupe erkennen. Bei Mengen unter 1 mg lässt sich der Spiegel kaum oder gar nicht mehr erkennen.

Um auch in diesem Fall den Spiegel sichtbar zu machen, bringt man den abgeschnittenen, das Quecksilber enthaltenden Teil des Glasrohrs sofort in ein weiteres Reagensglas, auf dessen Boden sich einige Jodkristalle befinden. Man erwärmt das Jod sehr vorsichtig, wobei die entweichenden Joddämpfe das Quecksilber in das scharlachrote Mercurijodid überführen.²⁾ Nach dieser Methode lassen sich bequem noch Bruchteile von mg nachweisen. Bei einiger Übung kann man nach Stock³⁾ noch Mengen von 10^{-4} mg erkennen.

Für andere Methoden zum Nachweis des Quecksilbers in

¹⁾ P. Fübringer, Ztschr. f. anal. Chem. 27, 526 (1878); A. Stock und R. Heller, Ztschr. f. angew. Chem. 39, 466 (1926).

²⁾ Bei kleineren Mengen Hg entsteht vielleicht kein Jodid, sondern die Hg-Schicht wirkt als Schicht von Kernen für die Kondensation des Joddampfes.

³⁾ l. c.

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

Nachweis von sehr geringen Mengen Quecksilbers in Pyriten⁴⁾.

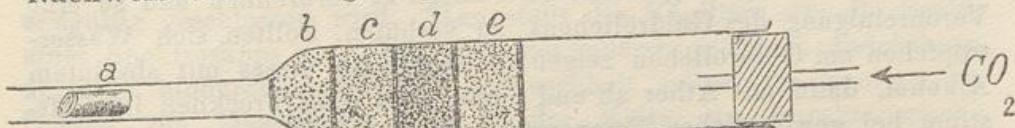
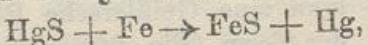


Fig. 19.

Man beschickt eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase (Fig. 19) mit einer 5 cm langen Schicht im Luftstrom aus geglühtem Kupferoxyd (b), sodann mit einer ebenso langen Schicht von im Wasserstoffstrom aus geglühtem Eisenpulver (Ferrum pulveratum) (c), hierauf mit einer innigen Mischung von 10 g aufs feinste pulverisiertem Pyrit und 6 g Eisenpulver (d) und schließlich mit einer 2—3 cm langen Schicht von Eisenpulver (e). In den ausgezogenen engen Teil der Röhre bringt man eine Rolle Blattgold. Nun leitet man, um die Luft vollständig zu verdrängen, einen trockenen Strom CO_2 etwa 10 Minuten lang durch die Röhre, die sich in einem kleinen Verbrennungsofen befindet, erhitzt hierauf, ohne den CO_2 -Strom zu unterbrechen, die CuO -Schicht (b) zu dunkler Rotglut, dann die Eisenschicht c und, hierauf langsam fortschreitend, die Schichten d und e. Hiedurch wird das Quecksilbersulfid zu Metall reduziert:



das sich verflüchtigt und von dem vorgelegten Blattgold (a) zurückgehalten wird. Schon 0,5 mg erzeugen eine Graufärbung des vorderen Endes des Goldröllchens. Geringere Quecksilbermengen bewirken eine kaum oder unsichtbare Farbenänderung des Goldes. Erhitzt man aber das Goldröllchen in einem trockenen Reagensglas, so gelingt es leicht, mittels der auf S. 198 beschriebenen Jodreaktion den roten Mercurijodidbeschlag zu erhalten.

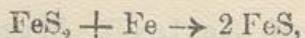
Bemerkung. Beim Erhitzen des Pyrits mit metallischem Eisen im CO_2 -Strom entweicht kein Schwefel, weil das Eisenbi- zu Eisenmonosulfid reduziert wird:

¹⁾ Ztschr. anal. Chem. 39, 230 (1900).

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [5] 19, 444 (1889).

³⁾ Ztschr. anal. Chem. 42, 431 (1903).

⁴⁾ Eine andere Ausführungsform der Probe beschreibt Ch. H. Fulton, A Manual of Fire Assaying, 1907, S. 160. Er erhitzt das quecksilberhaltige Erz mit Eisenpulver gemischt in einem kleinen Tontiegel, der mit einer gekühlten Silberplatte zugedeckt ist. Die Kühlung geschieht am zweckmäßigsten mit einem anderen, auf das Silberblech gestellten Tiegel, durch welchen Kühlwasser durchgeleitet wird. Das Quecksilber kondensiert sich auf dem Silberblech und amalgamiert sich mit diesem. Aus der Gewichtszunahme kann die Menge des Quecksilbers auch quantitativ bestimmt werden.



das beim Erhitzen im CO_2 -Strom unverändert bleibt. Die im Zersetzungsröhrchen enthaltene CaO -Schicht (*b*) dient dazu, etwa im Pyrit enthaltene flüchtige organische Substanzen zu verbrennen und so eine Verunreinigung des Goldröllchens zu verhüten. Sollten sich Wassertropfen am Goldröllchen zeigen, so spült man dieses mit absolutem Alkohol, dann mit Äther ab und führt, nach dem Trocknen im Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur, die Jodidprobe aus.

Anstatt des Goldes kann man auch ein Silberdrahtnetz verwenden, nur sieht man bei Gegenwart von Quecksilber keine Farbenänderung des Silbers, dagegen lässt sich die Jodidprobe genau wie bei der Probe (S. 198) ausführen.

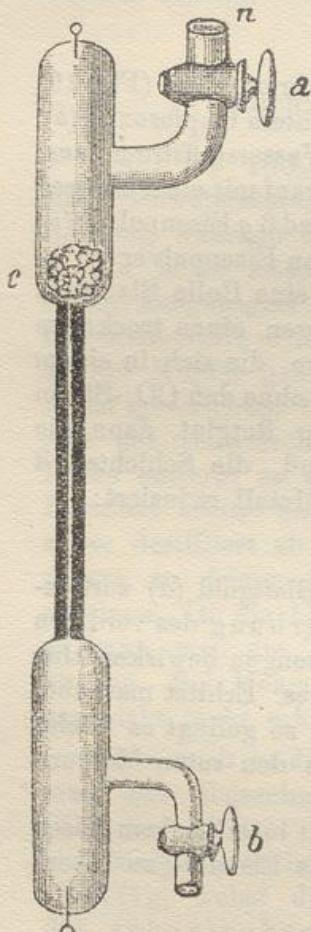


Fig. 20.

Nachweis von Quecksilberdämpfen in der Luft.
Man beschickt eine kleine Glasmöhre mit etwas echtem Blattgold und aspiriert die Luft des betreffenden Raumes in nicht zu raschem Tempo (ca. 1 Liter pro Minute) eine Stunde lang durch die Röhre. Unterdessen evakuiert man eine Geißlersche Röhre von nebenstehender Form (Fig. 20) mittels einer Wasserstrahlpumpe (nicht Quecksilberpumpe!) und schließt beide Hähne. Nun bringt man den Goldbausch, der, wenn Quecksilberdämpfe in dem Raum enthalten waren, das Quecksilber als Amalgam enthält, in die Röhre *n*, öffnet den mit weiter Bohrung versehenen Hahn *a* plötzlich, worauf der Goldbausch in die Röhre eingezogen wird und vor der Mündung der Kapillaröffnung bei *c* stehen bleibt. Hierauf verdrängt man die in der Geißlerröhre befindliche Luft durch Wasserstoff wie folgt. Man lässt den durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Wasserstoff 3 Minuten lang aus einem Kippsschen Apparat bei *a* ein- und bei *b* austreten, schließt hierauf, ohne die Verbindung mit dem Kippsschen Apparat zu lösen, die Hähne *a* und *b*, verbindet *b* mit der Wasserstrahlpumpe¹⁾ und evakuiert 1 bis 2 Minuten lang, schließt *b*, öffnet *a*, wodurch Wasserstoff nachströmt, schließt wiederum *a*, öffnet *b*

¹⁾ Zwischen Wasserstrahlpumpe und Geißlerröhre muß eine Chlorcalciumröhre eingeschaltet werden.

und evakuiert nochmals. Dieses Nachströmenlassen von Wasserstoff und Evakuieren wiederholt man 5- bis 6mal. Jetzt ist die Luft vollständig durch Wasserstoff aus der Röhre verdrängt und nun muß 5 bis 10 Minuten lang evakuiert werden, worauf Hahn *b* endgültig geschlossen wird. Man stellt die Kapillare vor die Spalte eines Spektroskops und läßt den Sekundärstrom eines Induktionsapparats hindurchgehen. Bei Anwesenheit selbst der minimalsten Spuren von Quecksilber tritt in der Kälte die charakteristische grüne Linie 546 $\mu\mu$ deutlich auf und bei etwas größeren Quecksilbermengen auch die indigoblaue Linie 456 $\mu\mu$. Erwärmst man den Goldbausch sorgfältig mit der Flamme eines Bunsenbrenners, so tritt das Quecksilberspektrum noch viel schärfer auf.

Bemerkung. Diese Probe ist so außerordentlich empfindlich, daß sogar blinde Versuche, die in Räumen ausgeführt werden, in denen mit Quecksilber gearbeitet wurde, sehr oft die Anwesenheit dieses Metalles zu erkennen geben.

Hat der Apparat einmal zum Nachweis von Quecksilber gedient, so muß er vor der Wiederbenützung gründlich gereinigt werden. Zu diesem Zwecke sangt man, nach Entfernung des Goldbausches, Königswasser in die Röhre und läßt es darin einige Minuten verweilen. Hierauf läßt man die Säure abfließen, spült die Röhre dreimal mit destilliertem Wasser und endlich mit absolutem Alkohol¹⁾ aus und trocknet, indem man Wasserstoff, der eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure passiert hat, unter gleichzeitigem Erwärmen der Röhre, 5 Minuten lang durchleitet. Bleibt nun, nach Einführung des vorher schwach geglühten Goldes und Evakuieren das Quecksilberspektrum aus, so ist der Apparat zu einem neuen Versuche vorbereitet.

Erwähnen will ich noch, daß die beiden Platindrähte in der Geißlerschen Röhre nicht mit Aluminiumspitzen versehen sein dürfen, weil Aluminium sich mit Quecksilber amalgamiert und man infolgedessen die Röhre für spätere Versuche nie quecksilberfrei machen könnte.

Blei Pb. At.-Gew. = 207·2.

Ordnungszahl 82, Dichte 11·34, Atomvolumen 18·2, Schmelzpunkt 327·4° C, Siedepunkt 1525° C, Wertigkeit 2 und 4; Normalpotential

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

Vorkommen: Bleiglanz oder Galenit (PbS), regulär; Cerussit oder Weißbleierz (PbCO_3), rhombisch, isomorph dem Aragonit (CaCO_3); Anglesit (PbSO_4), rhombisch, isomorph dem Anhydrit (CaSO_4), dem Cölestin (SrSO_4) und dem Baryt (BaSO_4);

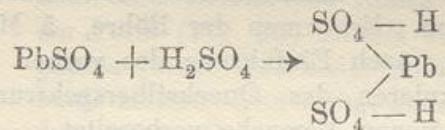
¹⁾ Alle diese Operationen müssen in einem Raume vorgenommen werden, in dem sicher kein Quecksilber vorhanden ist.

Pyromorphit oder Grünbleierz, hexagonal, paramorph $\{Pb[(PO_4)_2 Pb_3]\}Cl_2$ und isomorph, damit das entsprechende Bleiarseniat, der Mimetesit und das entsprechende Bleivanadat, der Vanadinit. — Ferner seien erwähnt der Wulfenit ($PbMoO_4$), tetragonal, isomorph dem Stolzit ($PbWO_4$) und der monokline Krokoit ($PbCrO_4$).

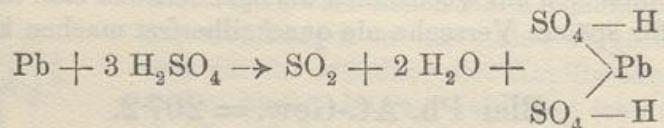
Das Blei ist ein blaugraues Metall. Es wird von allen Säuren angegriffen. Da aber die meisten Bleisalze in Wasser sehr schwer löslich sind, so überzieht sich das Metall in der Regel mit einer Salzschicht, welche es vor weiterer Einwirkung der Säure schützt. So wird Blei von verdünnter Schwefelsäure sofort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



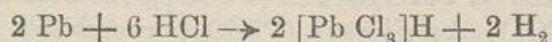
angegriffen. Da aber das entstandene Bleisulfat in verdünnter Schwefelsäure so gut wie unlöslich ist, so hört die Reaktion sehr bald auf. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung der „Bleikammer“ in der Schwefelsäurefabrikation und der „Bleipfannen“ zur Konzentration der verdünnten „Kammersäure“. Diese letztere Operation darf erfahrungsgemäß nicht zu weit getrieben, die Säure darf nicht weiter als bis zu 78—82% in der Bleipfanne konzentriert werden, weil die schützende Bleisulfatdecke in heißer, konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von löslichem Bleibisulfat:



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



Ganz ähnlich verhält sich das Blei bei der Behandlung mit Salzsäure. Es bildet sich dabei an der Oberfläche eine schützende Bleichloridschicht, die sich in heißer konzentrierter Salzsäure, unter Bildung von $[PbCl_3]H$ löst. Das Blei löst sich daher in konzentrierter Salzsäure:



Flußsäure greift ebenfalls das Blei an, unter Bildung einer schützenden Decke von Bleifluorid, die sich in Flußsäure nicht löst. Daher wendet man zur Destillation von Flußsäure Bleiretorten an

und ebenso zur Darstellung von Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure.

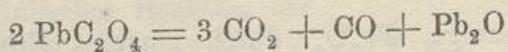
Salpetersäure ist das eigentliche Lösungsmittel für Blei. Das Bleinitrat ist in starker Salpetersäure unlöslich, daher löst sich Blei in zu starker Salpetersäure nicht; man muß sie stets so stark mit Wasser verdünnen, daß das gebildete Bleinitrat sich nicht ausscheidet.

Das Blei bildet folgende Oxydationsstufen:

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

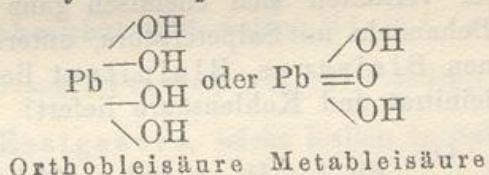
Das PbO ist ein ausgesprochenes Basenanhidrid. Es bildet bei der Auflösung in Säuren die stabilen zweiwertigen Kationen der gewöhnlichen Bleisalze. Das Bleioxyd PbO oder die Bleiglätte ist ein gelbes Pulver, das bei Rotglut schmilzt und bei langsamem Abkühlen zu tetragonalen Kristallen (Nadeln) erstarrt.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

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



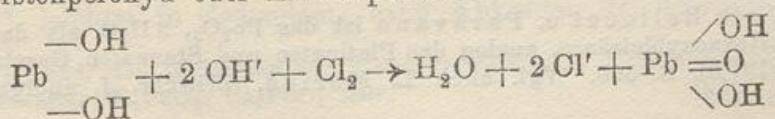
Erhitzt man das Bleisuboxyd an der Luft, so wird es leicht zu Bleioxyd oxydiert.

Das Bleidioxyd PbO_2 ist als Anhydrid der Säuren

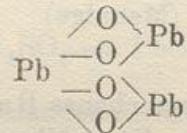
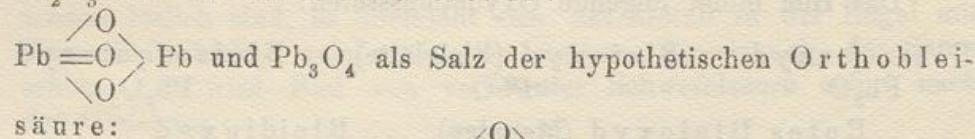


aufzufassen, ähnlich wie SiO_2 , SnO_2 , CO_2 , MnO_3 als Anhydride der Kiesel-, Zinn-, Kohlen- und manganigen Säure. Die

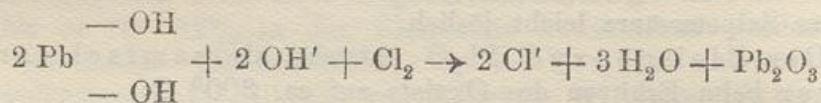
Säure $\begin{array}{c} / \text{OH} \\ \text{Pb} \\ = \text{O} \\ \backslash \text{OH} \end{array}$ entsteht durch Oxydation des Bleihydroxyds ($Pb(OH)_2$) in alkalischer Lösung mittels Hypochloriten, Chlor, Brom, Wasserstoffperoxyd oder Kaliumpersulfat:



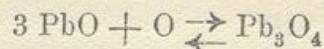
Die sich abscheidende braune Metableisäure geht bei 100°C in das Anhydrid über, das sich durch Glühen, unter Sauerstoffentwicklung, in gelbes Bleioxyd verwandelt. Das vierwertige Kation Pb^{***} existiert dagegen kaum als freies Ion. Seine Salze werden sehr leicht total hydrolytisch gespalten, wobei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



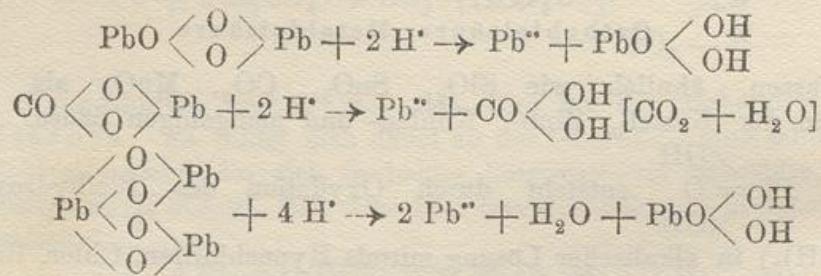
Pb_2O_3 erhält man als gelben Niederschlag durch mäßige Oxydation einer alkalischen Bleioxydlösung mittels Hypochloriten, Halogenen, Wasserstoffperoxyd oder Persulfaten:



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

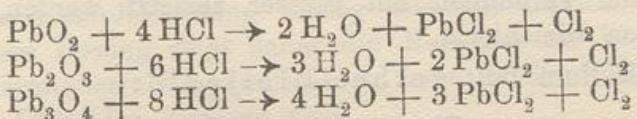


Beide Körper verhalten sich chemisch ganz genau wie Salze, indem sie beim Behandeln mit Salpetersäure, unter Ausscheidung der schwachen, braunen Bleisäure, Bleinitrat liefern; ähnlich wie das Karbonat Bleinitrat und Kohlensäure liefert:



¹⁾ Nach Bellucci u. Paravano ist das $\text{Pb}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ als das Bleisalz der Hexaoxybleisäure, analog den Platinaten und Stannaten, Gazett. chim. ital. 62 (1905), S. 500. Vgl. auch L. Marino, Zeitschr. f. anorgan. Ch. (1909), S. 173.

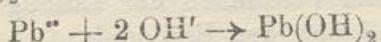
Diese salzartigen Oxyde¹⁾ sind denen des Mangans völlig analog; sie entwickeln mit konzentrierter Salzsäure Chlor, bis alles Blei auf die zweiwertige Stufe reduziert ist. Die freigesetzte Bleisäure verhält sich hierbei wie ein Peroxyd.



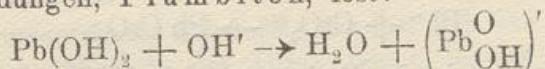
Reaktionen der Bleisalze auf nassem Wege.

Die Bleisalze sind in Wasser schwer- bis unlöslich, lösen sich aber alle in verdünnter Salpetersäure. Sehr schwer löslich ist das geschmolzene Bleichromat.

1. Kalium- und Natriumhydroxyd fallen weißes Bleihydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$:



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



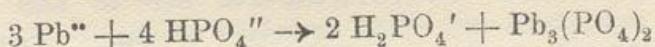
Auch in reinem Wasser löst sich das $\text{Pb}(\text{OH})_2$ in geringen Mengen mit schwach alkalischer Reaktion auf.

2. Ammoniak fällt weißes Hydroxyd, unlöslich im Überschuß.

3. Alkalikarbonate fallen weißes basisches Bleikarbonat.

Alkalibikarbonate fallen reines Karbonat, unlöslich in Kohlensäure.

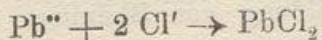
4. Natriumphosphat fällt weißes Bleiphosphat:



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

5. Cyankalium fällt weißes Bleicyanid, unlöslich im Überschuß.

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

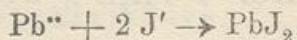


schwer löslich in kaltem Wasser (135 Teile Wasser lösen 1 Teil PbCl_2), leichter in siedendem; beim Abkühlen der Lösung scheidet

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

sich dasselbe in Form von glänzenden Nadeln oder Blättchen wieder aus. In konzentrierter Salzsäure und in konzentrierten Lösungen von Chloralkalien ist das Bleichlorid viel leichter löslich als in Wasser, weil es mit diesen Körpern komplexe Verbindungen eingeht, die aber beim Verdünnen mit Wasser zersetzt werden, unter Abscheidung von Bleichlorid.

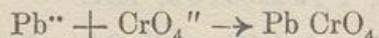
7. Jodkalium fällt gelbes Bleijodid:



Das Bleijodid ist in Wasser viel schwerer löslich als das Chlorid; 194 Teile siedendes Wasser lösen 1 Teil Bleijodid zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abkühlen das Bleijodid in Form von goldgelben Blättchen ausscheidet.

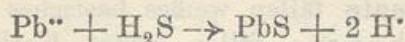
In konzentrierter Jodwasserstoffsäure und in Alkalijodidlösungen löst sich das Bleijodid reichlich auf, unter Bildung der komplexen Ionen (PbJ_3)', die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser zersetzt werden, unter Abscheidung des Bleijodids.

8. Alkalichromate erzeugen eine gelbe Fällung von Bleichromat:

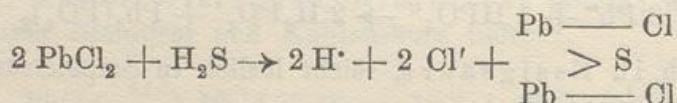


Das Bleichromat ist in Essigsäure unlöslich, löslich in Salpetersäure und Kalilauge.

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

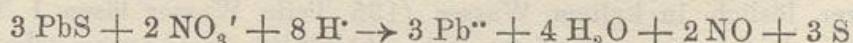


Aus salzsäurehaltigen Lösungen entsteht, meist nur vorübergehend, ein orangeroter Niederschlag von Bleisulfochlorid:



das durch mehr Schwefelwasserstoff sofort in schwarzes Bleisulfid übergeht; das Bleichlorid verhält sich also ganz ähnlich wie die Merkurialze (S. 193) Schwefelwasserstoff gegenüber.

Bleisulfid ist in verdünnter, kochender doppelnormaler Salpetersäure löslich, unter Bildung von Bleinitrat und Abscheidung von Schwefel:

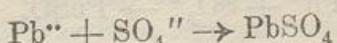


Meistens geht hiebei die Oxydation etwas weiter, indem ein Teil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydiert wird, wobei das in

Wasser fast unlösliche Bleisulfat entsteht. Die Menge der gebildeten Schwefelsäure, daher auch des Bleisulfats, nimmt mit der Konzentration der Salpetersäure zu.

Bleisulfid ist auch in starker Salzsäure löslich infolge von beträchtlicher Komplexbildung analog wie mit Jodion. Selbst in schwach saurer Lösung zeigt daher die Reaktion auf Blei mit H_2S eine stark verminderte Empfindlichkeit, wenn in der Lösung größere Mengen von Chloriden zugegen sind.

10. Schwefelsäure und lösliche Sulfate scheiden aus Bleisalzen weißes, schwerlösliches Bleisulfat ab:



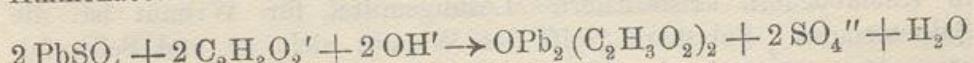
1 Teil Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 23 809 Teilen Wasser; in schwefelsäurehaltigem Wasser ist das Salz noch schwerer löslich, in Alkohol unlöslich. In Salpetersäure wird das Bleisulfat sehr merklich und in heißer, konzentrierter Salzsäure vollständig gelöst. Beim Abkühlen der salzauren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

Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Bleisulfat, wie S. 202 bereits erwähnt, in der Hitze leicht, in der Kälte immerhin reichlich, unter Bildung des sauren Bleisulfats,¹⁾ das durch Verdünnen der Lösung mit Wasser unter Abscheidung von Bleisulfatzersetzt wird. Fast alle Schwefelsäure des Handels enthält Bleisulfat gelöst. Um dasselbe nachzuweisen, verdünnt man 200—300 ccm der konzentrierten Säure mit dem gleichen Volumen Wasser und läßt 12 Stunden stehen, wobei das gelöste Bleisulfat sich als weißes Pulver abscheidet.

Bleisulfat ist außer in Säuren leicht in ätzenden Alkalien und in den Ammonsalzen vieler organischer Säuren löslich. Letzteres Verhalten ist für den Analytiker von großer Wichtigkeit, weil wir hierin ein Mittel haben, das Bleisulfat von Bariumsulfat, Kieselsäure etc. zu trennen, indem letztere Körper ungelöst bleiben.

Als Lösungsmittel wendet man meistens Ammonacetat und Ammontartrat bei Gegenwart von Ammoniak an.

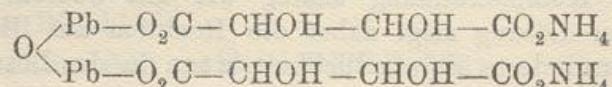
In einer ammoniakalischen Lösung von konzentriertem Ammonacetat löst sich Bleisulfat nach dem Schema:



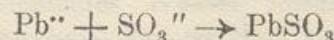
¹⁾ Nach H. Dietz [Z. f. anorgan. Ch. 98 (1916), S. 128] lösen 100 g 98.11%ige Schwefelsäure 0.54 g Bleisulfat und 100 g 93.84%ige Säure 1.34 g und 100 g 105.05%ige Säure (mit 15% SO₃) lösen sogar 8.23 g Bleisulfat.

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

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



11. Natriumsulfit fällt aus neutralen Bleilösungen kristallisiertes wasserfreies Bleisulfit:



noch schwerer löslich als Bleisulfat. Nach orientierenden Versuchen von H. Büchi liegt die molare Löslichkeit von Bleisulfit zwischen 10^{-5} und 10^{-6} .

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle erhitzt, geben alle Bleiverbindungen ein duktiles Metallkorn, umgeben von einem gelben Oxydbeschlag. Am Kohlensodastäbchen erhält man nur ein duktils Metallkorn.

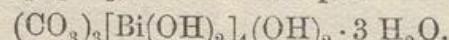
Bleigläser werden beim Erhitzen in der Reduktionsflamme schwarz, infolge von ausgeschiedenem Blei.

Wismut Bi. At.-Gew. = 209·0.

Ordnungszahl 83, Dichte 9·80, Atomvolumen 21·3, Schmelzpunkt 271·5, Siedepunkt 1420; Wertigkeit 3 und 5, Normalpotential $\text{Bi}/\text{Bi}^{\cdot\cdot\cdot} = 0\cdot2$ Volt.

Vorkommen. Das Wismut findet sich meist gediegen, eingesprengt auf Nickel- und Kobalterzgängen. Von untergeordneter Bedeutung sind folgende Erze:

Wismutocker (Bi_2O_3); Wismutglanz (Bi_2S_3); Kupferwismutglanz ($\text{Bi}_2\text{S}_4\text{Cu}_2$); Wismutspat

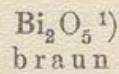


Das Wismut ist ein sprödes, rötlichweißes Metall, welches in Rhomboedern kristallisiert. Lösungsmittel für Wismut ist die Salpetersäure. Salzsäure greift das Wismut nicht an und Schwefelsäure löst es nur in der Wärme, wobei eine äquivalente Reduktion der Säure zu Schwefeldioxyd eintritt.

¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 17, 590.

Das Wismut bildet zwei Oxyde:

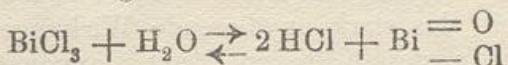
Wismuttrioxyd und Wismutpentoxyd



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

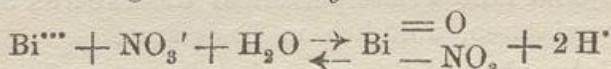
Charakteristisch für das Bi^{+++} -Ion ist auch seine geringe Be-tätigung von Nebenvalenzkräften. Nur gegenüber dem Jodion bedeutend schwächer gegenüber dem Brom- und Rhodanion treten diese in Er-scheinung.

Die vom Bi_2O_3 sich ableitenden Wismutsalze sind meistens farbles und alle in viel Wasser unlöslich, weil sie von letzterem stets hydrolytisch gespalten werden unter Bildung von unlöslichen basischen Salzen; so wird das Chlorid durch Wasser quantitativ als Wismutoxychlorid gefällt:

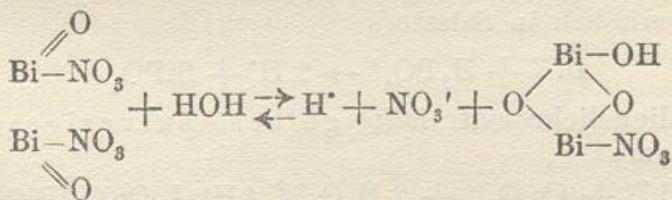


unlöslich in Weinsäure (Unterschied von Antimon).

Durch Salzsäure wird das Wismutoxychlorid leicht gelöst, im Sinne der obigen Gleichung von rechts nach links. Wie das Chlorid, verhalten sich die übrigen Wismutsalze. — Das Nitrat liefert zuerst eine amorphe Fällung von BiONO_3 :



das in der Wärme noch basischer und nun kristallinisch wird:



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

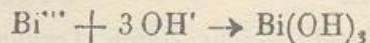
In Gegenwart von Mannit $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4 \text{CH}_2\text{OH}$ und auch von überschüssigem Brom- und Rhodanion lassen sich, infolge schwa-cher Komplexbildung, Wismutlösungen bis ca $\text{p}_\text{H} = 3 \cdot 5$ neutralisieren, ohne daß basisches Salz ausgeschieden wird.

¹⁾ Nicht rein darstellbar.

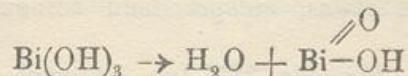
Reaktionen auf nassem Wege

Man verwende eine Lösung von Wismutnitrat.

1. Alkalihydroxyde fällen in der Kälte weißes Wismuthydroxyd:



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



Beide Hydrate sind in verdünnter Lauge kaum löslich, merklich dagegen in konzentrierter Lauge, wahrscheinlich unter Bildung von BiO_2' -Ionen. Beim Verdünnen fällt das Hydrat wieder aus.

Das weiße Trihydrat lässt sich in Kalilauge durch Chlor, Brom, Wasserstoffsperoxyd oder anodische Oxydation zu braunem Kaliumbismutat oxydieren. Obgleich sich der Körper nicht rein darstellen lässt, müssen wir darin fünfwertiges Wismut annehmen.

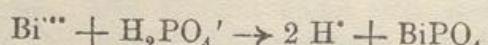
Salpetersäure setzt aus dem Alkalosalz gelbes bis rotes Oxyhydrat in Freiheit, das stark oxydierende Wirkungen zeigt. So wird z. B. Mn^{++} schon in der Kälte zu MnO_4^- oxydiert, aus Salzsäure wird Chlor in Freiheit gesetzt.

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

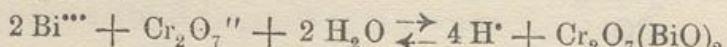
3. Alkalicyanid fällt weißes Hydroxyd.

4. Alkalijodat fällt weißes pulveriges basisches Salz, schwerlöslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

5. Alkaliphosphat fällt aus schwach mineralsaurer Lösung weißes, pulveriges Phosphat unlöslich in verdünnter Salpetersäure, schwerlöslich in Salzsäure:

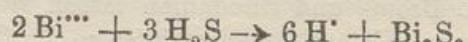


6. Kaliumdichromat fällt gelbes pulveriges Bismutdichromat



löslich in Mineralsäure, unlöslich in Alkalilauge (Unterschied von Blei) Um die lösende Wirkung der entstandenen Wasserstoffionen aufzuheben, fällt man mit einem Überschuss von Dichromat.

7. Schwefelwasserstoff fällt braunes Sulfid:

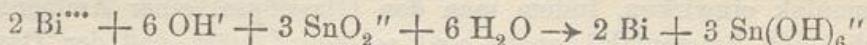


unlöslich in kalter verdünnter Mineralsäure, löslich in heißer konzentrierter Salzsäure und in heißer verdünnter Salpetersäure,

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

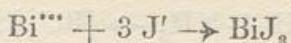
8. Alkalistannit (alkalische Lösung von Stannochlorid). Gemäß seinem stark positiven Abscheidungspotential von ca + 0·3 Volt, werden Wismutsalze leicht zu Metall reduziert, und zwar auch noch in alkalischer Lösung, da ja das Bi^{+++} keine stabilen komplexen Anionen bildet.

Zur Ausführung der Reaktion gibt man einige Tropfen einer frischbereiteten Lösung von Stannochlorid in einen Überschuss von verdünnter Kalilauge¹⁾), wobei eine klare, farblose Lösung von Kaliumstannit K_2SnO_2 entsteht. Zu dieser fügt man die möglichst weit neutralisierte Wismutsalzlösung, wobei sofort der schwarze Niederschlag von metallischem Wismut entsteht, ohne daß das weiße Bi(OH)_3 , das primär in der alkalischen Lösung entsteht, hierbei sichtbar wird:

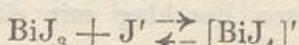


(Unterschied von Arsen, Antimon und Blei.)

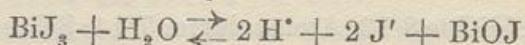
9. Kaliumjodid fällt schwarzes Wismutjodid:



löslich im Überschuss des Fällungsmittels mit gelber bis orange Farbe:



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



10. Metallisches Zink fällt aus Wismutlösungen metallisches Wismut:

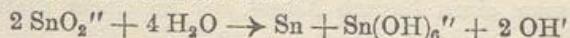


Diese Reduktion geht auch schon leicht mit Titan(3)chlorid.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Wismutsalze färben die nicht leuchtende Flamme fahl grünweiß. Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, erhält man ein sprödes Metallkorn, umgeben von einem gelben Beschlag von Wismutoxyd.

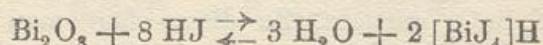
¹⁾ In konzentrierter Lauge ist das Stannition unbeständig und zerfällt rasch in Stannat und metallisches Zinn:



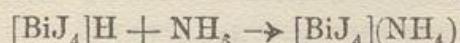
unter Bräunung der Lösung, wodurch Irrtümer entstehen können. Mit verdünnter Lauge, die im Überschuss vorgelegt wird, erhält man leicht klare, farblose Stannitlösungen.

Erhitzt man eine sauerstoffhaltige Wismutverbindung in der oberen Reduktionsflamme (vgl. Seite 40) des Bunsenbrenners, so wird das Wismut zu Metall reduziert, das sich verflüchtigt und in der oberen Oxydationsflamme zu Oxyd verbrennt.

Hält man eine mit Wasser gefüllte, außen glasierte Porzellanschale dicht oberhalb der Oxydationsflamme, so setzt sich an dieselbe das Oxyd in Form einer kaum sichtbaren, schwach gelblichen Schicht an, die durch Behandeln mit Jodwasserstoff¹⁾ eine morgenrote Farbe annimmt, indem die Wismutjodwasserstoffsäure entsteht.



Haukt man diesen Beschlag an, so verschwindet er und kommt nach dem Verduosten des Wassers wieder zum Vorschein. Läßt man Ammoniak einwirken, indem man den Glasstöpsel einer Ammoniakflasche mit Ammoniak benetzt und so darauf bläst, daß der Dampf den Beschlag trifft, so wird letzterer schön orangefrot gefärbt, infolge der Bildung des Ammoniumsalzes der Wismutjodwasserstoffsäure:

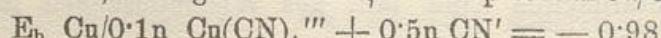


das ebenfalls verhauchbar ist.

Bestreicht man diesen Beschlag mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür, so scheidet sich schwarzes metallisches Wismut aus.

Kupfer Cu. At.-Gew. = 63·57

Ordnungszahl 29; Dichte 8·93; Atomvolumen 7·14; Schmelzpunkt 1083°; Siedepunkt 2310°; Wertigkeit 1 und 2; Normalpotential Cu/Cu" = 0·34.



Das Kupfer findet sich gediegen, regulär holoedrisch kristallisierend, als Produkt hydrothermaler Reaktionen. Außerdem finden sich vor allem Sulfide, dann auch Oxyde und Karbonate als typische Kupferminerale: Kupferglanz Cu₂S, rhombisch; Kupferkies CuFeS₂, tetragonal; Cuprit (Rotkupfererz) Cu₂O; Malachit Cu₂CO₃(OH)₂, monoklin; Kupferlasur Cu₂(CO₃)₂(OH)₂, monoklin; Atakamit Cu₂OCLOH, rhombisch.

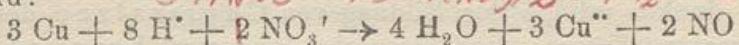
In kleinsten Mengen findet sich das Kupfer sehr allgemein im Erdreich verbreitet, in der Asche von Pflanzen wird es daher oft

¹⁾ Den zu diesem Versuche nötigen Jodwasserstoff erhält man am einfachsten, indem man einen Bausch Asbest, der an einem Platindraht befestigt ist, mit weingeistiger Jodlösung tränkt und anzündet. Hält man den brennenden Bausch unterhalb der mit Wasser kalt gehaltenen Schale, so bildet sich genügend Jodwasserstoff, um das Wismutoxyd in die rote Jodverbindung überzuführen.

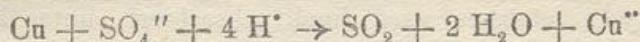
in Spuren gefunden. Auf zahlreiche Bakterien und manche Algen wirkt Kupfer in kleinsten Mengen schon spezifisch giftig, während der menschliche Körper gegen kleine Mengen Kupfer weniger empfindlich ist.

Kupfer ist ein hellrotes, duktile Metall, das wesentlich edler ist als Wasserstoff. Es löst sich daher nur in Säuren, die entweder oxydierend wirken oder mit den einfachen Ionen des Kupfers stabile Komplexe bilden.

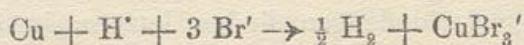
Salpetersäure erleichtert die Auflösung durch Oxydation des freiwerdenden Wasserstoffes, wobei das Nitration zu Stickoxyd reduziert wird:



Heiße konz. Schwefelsäure löst Kupfer unter Entwicklung von Schwefeldioxyd:



In starker Bromwasserstoffsäure löst sich das Kupfer in der Hitze langsam auf unter Entwicklung von Wasserstoff. Das Metall geht dabei einwertig in Lösung, unter Bildung der komplexen Cuprobromwasserstoffsäure H_2CuBr_3 :

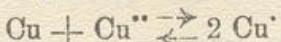


Die Energie der Komplexbildung ermöglicht also die Auflösung des Kupfers unter Wasserstoffentwicklung.

Das Kupfer bildet zwei Oxyde: Das rote Cuprooxyd Cu_2O und das schwarze Cuprioxyd CuO .

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

Cupriionen wirken oxydierend auf metallisches Kupfer nach:



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

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

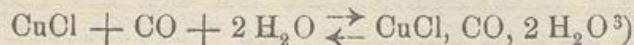
In Berührung mit metallischem Kupfer, also im Gleichgewicht mit den $\text{Cu}(1)$ -Ionen ist $\text{Cu}(2)$ -Ion bereits ein ziemlich starkes Oxydationsmittel. Werden nun aber die $\text{Cu}(1)$ -Ionen durch Fällung oder Komplexbildung entfernt, so kann die Oxydationskraft der noch vorhandenen $\text{Cu}(2)$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

A. Cuprosalze

Die Cuproverbindungen sind leicht oxydabel und gehen an der Luft rasch in Cupriverbindungen über. Von Cuprosalzen sind nur die der Halogene, des Cyans, Rhodans und Schwefels beständig;¹⁾ die Halogenverbindungen sind farblos und in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in konz. Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung von Cuprohalogenwasserstoffsäuren, von der Formel $[CuX_3]H_2$,²⁾ in welcher X Chlor, Brom oder Jod sein kann. Es sind Salze dieser Säure bekannt, z. B. $[CuCl_3]K_2$.

Die Cuprohalogenwasserstoffsäuren färben sich an der Luft dunkel infolge der Bildung von Cuprisalzen der Cuprohalogenwasserstoffsäure: die Chlorverbindung wird braunschwarz, die Bromverbindung dunkelviolett.

Sehr wichtig ist das Verhalten der Cuprohalogenwasserstoffsäuren zu Kohlenoxyd; letzteres wird leicht absorbiert, unter Bildung der sehr labilen Verbindung Kohlenoxydkupferchlorür:

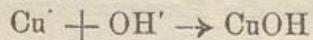


Beim Erhitzen zerfällt die Verbindung wieder in Kohlenoxyd und Cuprochlorid. Wegen der leichten Absorbierbarkeit des Kohlenoxyds durch Cuproverbindungen finden letztere in der Gasanalyse Verwendung.

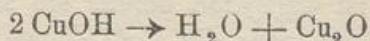
Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure, welche wie folgt bereitet wird. Man löst 2 g Kupferoxyd in 25 ccm Salzsäure von der Dichte 1 124, bringt die Lösung in ein Kölbchen von passender Größe, fügt 0,58 g feinzerteiltes Kupfer hinzu und mehrere vom Boden des Kölbchens bis zum Halse reichende Spiralen von Kupferdraht, verschließt und lässt einige Tage mit dem Propfen nach unten stehen. Allmählich wird die anfänglich dunkle Lösung vollkommen farblos und kann dann zu den folgenden Reaktionen verwendet werden.

1 Alkalihydroxyde erzeugen in der Kälte eine gelbe Fällung von Cuprohydroxyd.



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



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

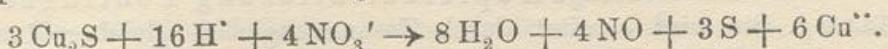
²⁾ G. Bodländer und O. Storbeck, Ztschr. anorg. Chem. 31, 458 (1901).

³⁾ Über das Gleichgewicht siehe A. T. Larson und C. S. Teitsworth, Am. Soc. 44, 2878 (1929) und Hainsworth und Titus, Am. Soc. 48, 1 (1928).

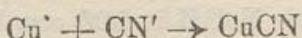
2. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Cuprosulfid:



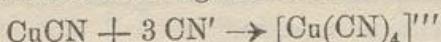
löslich in verdünnter warmer Salpetersäure, unter Bildung von blauem Cuprinitrat und Ausscheidung von Schwefel:



3. Cyankalium fällt weißes Cuprocyanid:



löslich im Überschuß unter Bildung von farblosen Cuprocyanionen:



Die Lösung enthält keine Cuproionen und liefert somit mit Schwefelwasserstoff und Kalilauge keine Fällung. Vom letzteren Umstand machen wir bei der Trennung des Kupfers von dem Cadmium Gebrauch. Das Kaliumcuprocyanid geht bei vorschreitender Verdünnung mit Wasser allmählich in das CuCN über.

B. Cuprisalze.

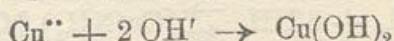
Die kristallwasserhaltigen Cuprisalze oder die Cuprisalze in wässriger Lösung sind blau oder grün, in wasserfreiem Zustand weiß oder gelb. Die Salze, welche Anionen mit leicht abgabebaren Elektronen enthalten, sind gewöhnlich braun bis schwarz gefärbt.

Das Chlorid, Nitrat, Sulfat und Acetat sind in Wasser löslich, die übrigen Salze meistens in Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kupfersulfat.

1. Alkalihydroxyde erzeugen in der Kälte einen blauen Niederschlag von Cuprihydroxyd:



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



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

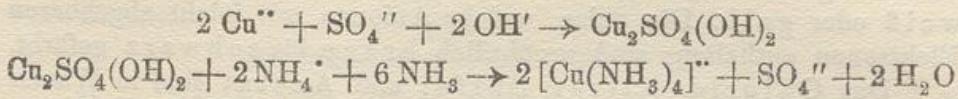
Bei Gegenwart von Weinsäure, Zitronensäure und vielen anderen organischen Oxyverbindungen wird durch Alkalihydroxyde kein Kupfer gefällt, sondern die Lösung färbt sich intensiv blau. Wahrscheinlich entstehen dabei innere Komplexsalze, wie es beim Aluminium

der Fall ist (vgl. S. 118). Versetzt man diese alkalische Lösung mit Reduktionsmitteln, wie Traubenzucker, Aldehyden, arseniger Säure u. a. m., so fällt, namentlich in der Wärme, gelbes Cuprohydroxyd aus, das beim Kochen in rotes Cuprooxyd übergeht. Man nennt eine alkalische, weinsäurehaltige Kupfersulfatlösung Fehlingsche Lösung. Sie wird bereitet durch Zusammengießen gleicher Raumteile einer Lösung von 34·639 g kristallisiertem Kupfersulfat in 500 ccm Wasser und einer solchen von 173 g Seignettesalz (Kalium-Natrium-Tartrat) und 52 g NaOH in 500 ccm Wasser. Diese Lösungen bewahrt man getrennt auf und mischt sie kurz vor dem Gebrauche. Die Fehlingsche Lösung ist ein Reagens auf viele Zuckerarten, Aldehyde, Hydroxylamin u. a. m.

In konz. Ammoniak löst sich das Cuprihydroxyd mit intensiv blauer Farbe zu Cupritetramminhydroxyd (Schweitzer-sches Reagens) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{OH}_2$, das Cellulose auflöst.

2. Natriumkarbonat fällt hellgrünes basisches Salz, das in einem großen Überschuß des Alkalikarbonats mit blauer Farbe löslich ist.

3. Ammoniak. Versetzt man eine Cuprisalzlösung sorgfältig mit einer geringen Menge Ammoniak, so entsteht ein hellgrüner pulveriger Niederschlag von basischem Salze, der sich außerordentlich leicht, mit azurblauer Farbe, im Überschuß des Fällungsmittels löst:



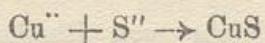
Versetzt man die konzentrierte blaue ammoniakalische Cuprisalzlösung mit absolutem Alkohol, so fällt $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{SO}_4)$, H_2O als blauviolette, kristallinisches Pulver aus, das beim Erhitzen allmählich alles Ammoniak verliert und Cuprisalz hinterläßt. Leitet man Ammoniagas über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



Diese Verbindungen, welche denen des Nickels, Kobalts und Zinks völlig analog sind, enthalten im Maximum 6 NH_3 auf 1 Atom Kupfer. Durch Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Alkohol erhält man das Tetramminsatz: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ mit 4 NH_3 auf 1 Atom Kupfer.

4. Schwefelwasserstoff fällt aus neutraler oder saurer Lösung schwarzes Cuprosulfid, welches, da es zum Teil als Hydrosol vorhanden ist, beim Filtrieren leicht durch das Filter geht. Um dies zu verhindern, verwandelt man das Hydrosol in Hydrogel durch Zusatz von viel Säure. Will man also aus einer Cuprisalzlösung das Kupfer als Kupfersulfid quantitativ abscheiden, so fügt

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



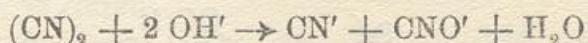
Das Cuprisulfid ist in heißer, verdünnter Salpetersäure löslich, unlöslich in kochender, verdünnter Schwefelsäure (Unterschied von Cadmium), löslich in Cyankalium unter Bildung von Cuprocyanikalium; es kann also aus einer Lösung dieses Salzes das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

Im Schwefelammonium ist das Schwefelkupfer nicht unbeträchtlich löslich, in farblosem Schwefelkalium und Schwefelnatrium ganz unlöslich (Unterschied von Quecksilber). In gelben Schwefelalkalien, besonders bei Luftabschluß, ist das Cuprisulfid löslich unter Bildung von: $[\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{S:S} \\ \text{S:S} \end{smallmatrix}]^{\text{-Ionen}}{}^1$, ein Polysulfidkomplex, der dem Cuprition analog ist.

5. Cyankalium erzeugt zunächst gelbes Cupricyanid, welches sofort unter Abspaltung von Dicyan in weißes Cuprocyanid übergeht, das durch mehr Cyankalium, wie bereits erwähnt, zu farblosem Cuprokaliumcyanid gelöst wird:

- a) $\text{Cu}^{\text{II}} + 2 \text{CN}' \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2$
- b) $2 \text{Cu}(\text{CN})_2 \rightarrow 2 \text{CuCN} + (\text{CN})_2$
- c) $\text{CuCN} + 3 \text{CN}' \rightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{''''}{}^2$

Versetzt man eine blaue, ammoniakalische Cupriamminsalzlösung mit genügend Cyankalium, so wird sie unter Bildung von Cuprocyanikalium entfärbt. Es wird dabei zuerst Cupricyanid gebildet, welches nach b) zerfällt. Das Cuprocyanid löst sich nach c) im Überschuß von KCN auf und das entstehende Dicyan löst sich im Ammoniak unter Bildung von Cyanat und Cyanid:

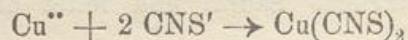


Schwefelwasserstoff fällt aus der farblosen Lösung des Kaliumcuprocyanids kein Kupfersulfid, vorausgesetzt, daß genügend Cyankalium zugegen ist (Unterschied von Cadmium). Zuweilen, namentlich wenn viel Kupfersalz zugegen ist, entsteht beim Einleiten von H_2S eine rote kristallinische Fällung von Rubeanolwasserstoff;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

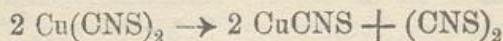
¹⁾ K. A. Hofmann und Höchtlen, Ber. 36, 3090 (1903); H. Biltz und P. Herms, Ber. 40, 974 (1907).

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

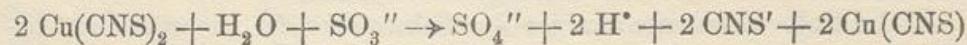
6. Rhodankalium erzeugt schwarzes Cuprirhodanid:



das allmählich unter Abgabe von Rhodan in weißes Cuprorhodanid übergeht:

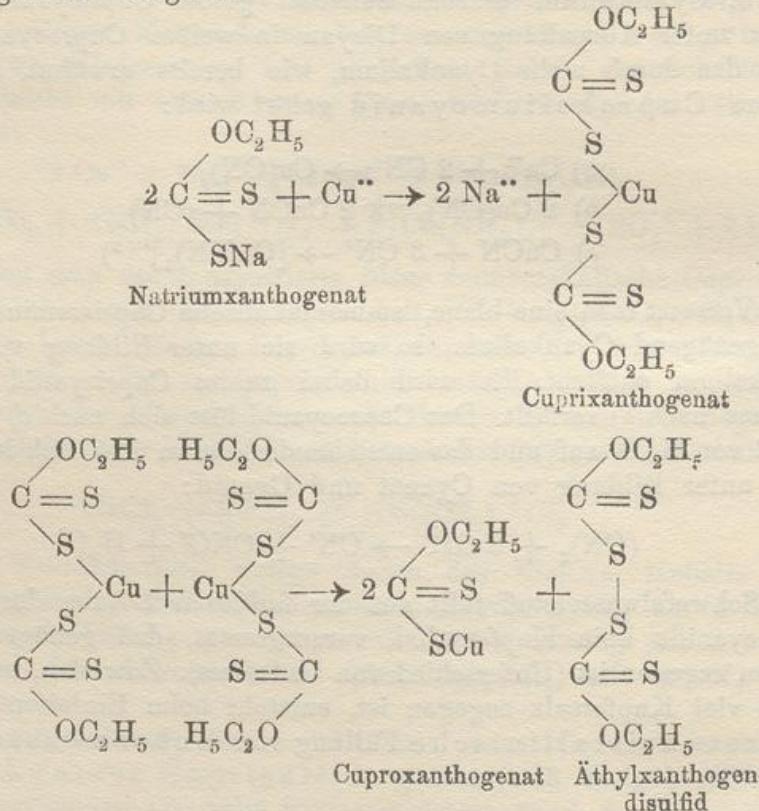


Das Cuprorhodanid entsteht sofort auf Zusatz von schwefliger Säure, da das Rhodan diese zu Schwefelsäure oxydiert:



Das Cuprorhodanid ist in Wasser, verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure unlöslich.

7. Alkalixanthogenate erzeugen in Cuprisalzlösungen zuerst eine schwarzbraune Fällung von Cuprixanthogenat, das unter Abspaltung von Äthylxanthogendisulfid in gelbes Cuproxanthogenat übergeht:

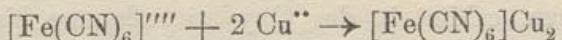


Das Natriumxanthogenat erhält man leicht, indem man Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Natronhydrat vermischt:

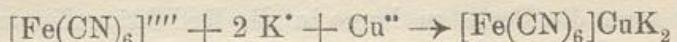


Die Alkalixanthogenate werden nicht als Reagens auf Cuprisalze gebraucht, sondern umgekehrt die Cuprisalze als Reagens auf Xanthogenate. Vielmehr benützt man sie, um Schwefelkohlenstoff in Gasgemischen nachzuweisen, indem man das Gas auf alkoholisches Natron einwirken läßt, wobei sich bei Anwesenheit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

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

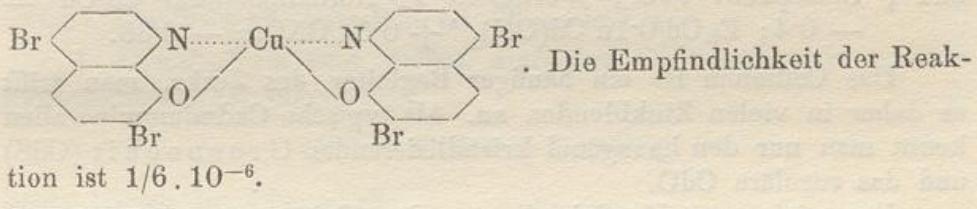


Bei Anwesenheit von Alkali beteiligt sich dieses im wechselnden Maße in der Niederschlagsbildung:



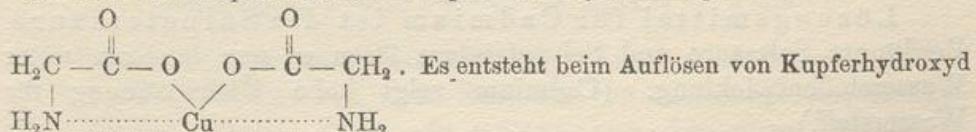
Das Cupriferricyanid ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak mit blauer Farbe (Unterschied von Molybdänferrocyanid, das sich mit gelber Farbe in Ammoniak löst). Durch Kalilauge wird es zersetzt: in der Kälte entsteht hellblaues Cuprihydroxyd und Ferrocyanalkalium, in der Hitze erhält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

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



¹⁾ Vgl. E. Müller, G. Wegelin und E. Kellerhof, Journ. prakt. Chem. [2] 86, 82 (1912).

²⁾ R. Berg, Ztschr. analyt. Chem. 70, 347 (1927). Als innere Komplexsalze bezeichnet man solche Salze, in denen das Kation neben seinen Hauptvalenzen eine Nebenvalenz gegen bestimmte Gruppen des Anions betätigt, in der Weise, daß die beiden Gruppen ein Elektron gemeinsam, im Sinne einer homöopolaren Bindung, übernehmen. Andere organische innere Komplexsalze des Kupfers sind ebenfalls bekannt, sie eignen sich vorzüglich zum Nachweis von Kupfer. So zum Beispiel das Glykokollkupfer mit der Formel:



in einer wässrigen Lösung von Glykokoll und ist intensiv blau gefärbt. (Vgl. noch N. V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency, 1927, S. 245 und R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 1924, S. 361.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- und Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme bei starker Sättigung der Perle grün, bei schwacher Sättigung blau gefärbt; in der Reduktionsflamme entfärbt sie sich, falls nicht viel Kupfer zugegen ist, im anderen Falle wird sie rotbraun und undurchsichtig, infolge von ausgeschiedenem Kupfer. Spuren von Kupfer lassen sich in der Perle mit Sicherheit wie folgt erkennen: Zu der in der Oxydationsflamme kaum sichtbar blau gefärbten Perle fügt man eine Spur Zinn oder irgend eine Zinnverbindung hinzu, erhitzt in der Oxydationsflamme bis zur völligen Lösung des Zinns, geht langsam in die Reduktionsflamme und entfernt die Perle rasch aus der Flamme. In der Hitze erscheint sie farblos, beim Erkalten aber wird sie rubinrot und durchsichtig. Hält man die Perle zu lange in die Reduktionsflamme, so bleibt sie farblos; durch vorsichtige Oxydation kommt aber doch die rubinrote Farbe zum Vorschein. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und kann auch zum Nachweis des Zinns benutzt werden.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohre erhitzt, oder einfacher am Kohlensodastäbchen, erhält man schwammiges Metall, kein Korn. Kupfersalze färben die Flamme blau oder grün.

Cadmium Cd. At.-Gew. = 112·40.

Ordnungszahl 48; Dichte 9·80; Atomvolumen 131; Schmelzpunkt 321°; Siedepunkt 766°; Wertigkeit 2; Normalpotential Cd/Cd'' = — 0·4; $E_h \text{Cd}/0\cdot1n \text{Cd}(\text{CN})_4'' + 0\cdot5n \text{CN}' = -0\cdot86$.

Das Cadmium ist ein häufiger Begleiter des Zinks, man trifft es daher in vielen Zinkblenden an. Als typische Cadmiummineralien kennt man nur den hexagonal kristallisierenden Greenockit (CdS) und das reguläre CdO.

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

Das Cadmium ist ein silberweißes duktile Metall, es steht in der Flüchtigkeit zwischen dem Zink und dem Quecksilber. An der Luft erhitzt verbrennt es mit starkem Glanz zu braunem Cadmiumoxyd.

Lösungsmittel für Cadmium ist die Salpetersäure. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen es nur langsam unter Wasserstoffentwicklung. (Cadmium zeigt hohe Überspannung für Wasserstoff.)

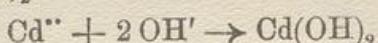
Das Cadmium bildet das braun bis schwarze Cadmiumoxyd CdO, das beim Auflösen in Säuren das farblose Cd''-Ion bildet.

Die Cadmiumsalze sind meist farblos. Das Sulfid ist gelb bis orange gefärbt. Die meisten Cadmiumsalze sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in Mineralsäuren. Das Chlorid, sowie das Nitrat und das Sulfat sind in Wasser löslich. In Anlehnung an das Quecksilber bildet das Cadmium mit den Halogenen leicht lösliche, wenig ionisierte Salze, die an ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit deutlich Komplexbildung erkennen lassen.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Cadmiumsulfat

1. Alkalihydroxyd fällt weißes amorphes Cadmiumhydroxyd $\text{Cd}(\text{OH})_2$



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

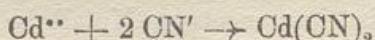
2. Ammoniak fällt ebenfalls weißes Hydroxyd, löslich im Überschuß (Unterschied von Blei) unter Bildung von komplexen Cadmiumamminverbindungen:



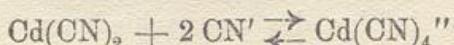
verdünnst man die Lösung der Amminsalze stark mit Wasser, und kocht, so scheidet sich das Cadmiumhydroxyd wieder aus.

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

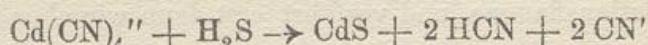
4. Cyankalium fällt weißes, amorphes Cadmiumcyanid nur aus konzentrierten Lösungen:



leicht löslich im Überschuß:



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



5. Schwefelwasserstoff erzeugt je nach den Versuchsbedingungen Niederschläge von allen Nuancen von kanariengelber, orangefarbener bis fast brauner Farbe. In neutralen Lösungen, sowohl in der Kälte, als auch in der Hitze fällt hellgelbes, sehr schlecht zu filtrierendes Cadmiumsulfid. Aus stark sauren, kalten Lösungen (auf

100 cc Lösung 2—10 cc konz. H_2SO_4 , oder 2—4 cc konz. HCl)¹⁾ fällt sofort gelbes, bald orange werdendes Sulfid, das sehr leicht zu filtrieren ist. Diese Niederschläge sind nicht reines CdS , sondern sie enthalten stets kleinere oder größere Mengen Cd_2Cl_2S , $Cd(SO_4)S$ usw. je nach der Säurekonzentration.

Das Cadmiumsulfid ist unlöslich in Schwefelalkalien (Unterschied von Arsen, löslich in warmer verdünnter Salpetersäure, in kochender Schwefelsäure (1:5) (Unterschied von Kupfer) und besonders leicht löslich in Salzsäure, wegen der Bildung von Komplexen.

Fügt man zu einer verdünnten Cadmiumsulfatlösung einen großen Überschuß von Kaliumjodid hinzu, und versetzt nun die Lösung vorsichtig mit Schwefelwasserstoffwasser, so erhält man das Cadmiumsulfid in vollkommen klarer kolloidaler Lösung, die auf Zusatz von Alkalisulfat leicht koaguliert.

6. Schwefelammonium erzeugt aus ammoniakalischer Lösung kolloides gelbes Cadmiumsulfid, welches leicht durch das Filter geht (vgl. S. 184).

Reaktionen auf trockenem Wege.

Cadmiumverbindungen auf der Kohle mit Soda erhitzt geben einen braunen Beschlag von Cadmiumoxyd.

Reduziert man eine Cadmiumoxydverbindung in der oberen Reduktionsflamme des Bunsenbrenners, so wird das Cadmiumoxyd zu Metall reduziert, welches sich leicht verflüchtigt und in der oberen Oxydationsflamme wieder zu Oxyd verbrennt, das auf einer außen glasierten Porzellanschale als brauner Anflug aufgefangen werden kann. Diesem Oxyd ist immer etwas Metall beigemengt, das leicht Silberion zu Metall reduziert. Bestreicht man daher den Cadmiumoxydbeschlag mit Silbernitratlösung, so erscheinen die bestrichenen Stellen blauschwarz, infolge des ausgeschiedenen Silbers:



Will man einen durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag auf diese Art auf Cadmium prüfen, so röstet man die Probe in der oberen Oxydationsflamme, und verfährt erst dann wie oben geschildert.

¹⁾ Vgl.: Follenius, Zeitschr. f. analyt. Ch. 13; 428; (1874) und W. D. Treadwell, Zeitschr. f. analyt. Ch. 52; 459 (1913).

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- und Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme bei starker Sättigung der Perle grün, bei schwacher Sättigung blau gefärbt; in der Reduktionsflamme entfärbt sie sich, falls nicht viel Kupfer zugegen ist, im anderen Falle wird sie rotbraun und undurchsichtig, infolge von ausgeschiedenem Kupfer. Spuren von Kupfer lassen sich in der Perle mit Sicherheit wie folgt erkennen: Zu der in der Oxydationsflamme kaum sichtbar blau gefärbten Perle fügt man eine Spur Zinn oder irgend eine Zinnverbindung hinzu, erhitzt in der Oxydationsflamme bis zur völligen Lösung des Zinns, geht langsam in die Reduktionsflamme und entfernt die Perle rasch aus der Flamme. In der Hitze erscheint sie farblos, beim Erkalten aber wird sie rubinrot und durchsichtig. Hält man die Perle zu lange in die Reduktionsflamme, so bleibt sie farblos; durch vorsichtige Oxydation kommt aber doch die rubinrote Farbe zum Vorschein. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und kann auch zum Nachweis des Zinns benutzt werden.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohre erhitzt, oder einfacher am Kohlensodastäbchen, erhält man schwammiges Metall, kein Korn. Kupfersalze färben die Flamme blau oder grün.

Cadmium Cd. At.-Gew. = 112·40.

Ordnungszahl 48; Dichte 9·80; Atomvolumen 131; Schmelzpunkt 321°; Siedepunkt 766°; Wertigkeit 2; Normalpotential Cd/Cd'' = — 0·4; $E_h \text{Cd}/0\cdot1n \text{Cd}(\text{CN})_4'' + 0\cdot5n \text{CN}' = -0\cdot86$.

Das Cadmium ist ein häufiger Begleiter des Zinks, man trifft es daher in vielen Zinkblenden an. Als typische Cadmiummineralien kennt man nur den hexagonal kristallisierenden Greenockit (CdS) und das reguläre CdO.

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

Das Cadmium ist ein silberweißes duktile Metall, es steht in der Flüchtigkeit zwischen dem Zink und dem Quecksilber. An der Luft erhitzt verbrennt es mit starkem Glanz zu braunem Cadmiumoxyd.

Lösungsmittel für Cadmium ist die Salpetersäure. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen es nur langsam unter Wasserstoffentwicklung. (Cadmium zeigt hohe Überspannung für Wasserstoff.)

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

Trennung von Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Cadmium von den vorhergehenden Gruppen und voneinander.

Um diese Metalle von den vorhergehenden zu trennen, säuert man die Lösung mit Salpetersäure¹⁾ an (auf 100 ccm Lösung sollten 10 bis 15 ccm Doppelnormalsäure zugegen sein) und sättigt mit Schwefelwasserstoff in der Kälte; dann fügt man ebensoviel Wasser hinzu,²⁾ als Flüssigkeit vorhanden ist, leitet von neuem Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, filtriert und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus.

Der so erhaltene Niederschlag enthält Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Cadmium als Sulfide, welche nach Tabelle V, Seite 224, getrennt und nachgewiesen werden.

Das Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlages enthält die Metalle der vorhergehenden Gruppen.

Es folgen nun Metalle, die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, deren Sulfide Sulfosäureanhydride sind und sich daher in Schwefelalkalien, unter Bildung von Sulfosalzen, lösen.

Hieher gehören: Arsen, Antimon, Zinn (Gold, Platin, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Selen und Tellur).

Arsen As. At.-Gew. = 74·96

Ordnungszahl 33, Wertigkeit 3 und 5.

Zwei allotrope Modifikationen.

	Dichte	Atomvolumen	Schmelzpunkt (unter Druck)	Siedepunkt
graue, metallische Form	5·72	13·1	817°	633° (760 mm Hg)
gelbe, unstabile, nicht metallische Form ..	2·03	38·1	—	—

¹⁾ Man wendet Salpetersäure nur dann zum Ansäuern an, wenn Blei zugegen ist, was immer in der Vorprüfung erkannt wird, sonst ist es immer vorteilhafter, Salzsäure oder Schwefelsäure zu verwenden. Der Grund, weshalb man so viel Säure verwendet, ist, um zu verhindern, daß Zink gleichzeitig mit niedergeschlagen wird. Bei Gegenwart von viel Kupfer und wenig Zink fällt Schwefelwasserstoff aus schwach mineralsaurer Lösung alles Zink als Zinksulfid aus; ist dagegen genügend Säure vorhanden, so fällt kein Zink. Ist alles Kupfer aus der Lösung als Sulfid gefällt, so fällt beim Verdünnen mit Wasser und weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Zink mehr aus.

²⁾ Das oben erwähnte Verdünnen mit Wasser ist unumgänglich notwendig, weil sonst Cadmium unter Umständen nicht gefällt würde. Es

Tabelle V. Trennung von Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Cadmium.

Die durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfide (HgS , PbS , CuS , Bi_2S_3 und CdS) behandelt man in einer Porzellanschale mit Salpetersäure von der Dichte 1,2 und erwärmt; es lösen sich alle Sulfide, ausgenommen das Quecksilbersulfid. Man filtriert und wäscht mit Wasser aus.

Rückstand (HgS)

Man löst in Königswasser, verdampft fast zur Trockne, versetzt mit Wasser und filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab.

Lösung [$Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Cd(NO_3)_2$]

Man dampft auf ein kleines Volumen ein, fügt einige Kubikzentimeter verdünnter Schwefelsäure hinzu¹⁾ und verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredampfen, verdünnt nach dem Erkalten mit wenig²⁾ Wasser und filtriert.

Rückstand ($PbSO_4$)

Lösung [$Cu(SO_4)$, $Bi_2(SO_4)_3$, $CdSO_4$]

Das Entstehen des weißen Rückstandes von $PbSO_4$ zeigt Bleian. Man kontrolliert durch die Kohlensädstäbchenreaktion: Duktiles Metallkorn, löslich in Salpetersäure, zeigt Blei an.

Lösung [$(Cu(NH_3)_4) SO_4$ — $[Cd(NH_3)_6]SO_4$]

Der weiße Niederschlag: $BiSO_4OH$ zeigt bei richtigem Arbeiten³⁾ Wismut an. Man kontrolliert aber stets die Anwesenheit des Wismuts, indem man den Niederschlag auswäscht, ihn in wenig HCl löst und die salzaure Lösung mit einer alkalischen Lösung von Kaliumstannit versetzt. Eine schwärze Fällung (metallisches Wismut) zeigt sicher Wismut an.

Lösung [$(Cu(NH_3)_4) SO_4$ — $[Cd(NH_3)_6]SO_4$]

Eine blaue Färbung der Lösung zeigt Kupfer an. Man versetzt mit KCN bis zur Entfärbung und leitet H_2S ein: Ein gelber Niederschlag zeigt Cadmium an.⁴⁾ Man konstatiert mittels der Flammenreaktion. Zu diesem Zweck bringt man etwas von dem abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag an einem Asbesttützen, röstet sorgfältig in der oberen Oxydationsflamme und erzeugt dann auf der Porzellschale den Oxybeschlag (Seite 222). Wird der braune Beschlag beim Befeuchten mit Silbernitratlösung blauschwarz, so ist Cadmium anwesend.

¹⁾ Bei Anwesenheit von viel Blei wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der salpetersäurehaltigen Lösung sofort ein weißer Niederschlag von Bleisulfat entstehen. Bei Gegenwart von nur wenig Blei entsteht der Niederschlag erst nach dem Vertreiben der Salpetersäure durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Verdünnen mit wenig Wasser.

²⁾ Zu viel Wasser darf man nicht zusetzen, weil sonst das Wismut als basisches Sulfat gefällt würde.

³⁾ Häufig entsteht hier eine weiße oder braune Fällung von $Al(OH)_3$ oder $Fe(OH)_3$, wenn die ursprüngliche Substanz diese Körper enthielt und der Schwefelwasserstoffniederschlag mangelfhaft gewaschen wurde.

⁴⁾ Bei Gegenwart von viel Kupfer entsteht manchmal beim Einleiten von H_2S in die farblose Lösung eine rote kristallinische Fällung von Ruben-

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

Vorkommen. Arsen ist sehr verbreitet in der Natur; es findet sich in kleinen Mengen in fast allen Sulfiden, so auch in Zinkblenden und Pyriten; daher ist fast alles Zink und die Schwefelsäure des Handels arsenhaltig.

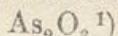
Das Arsen kommt gediegen in nierenförmigen Massen als Scherbenkobalt vor, ferner als Trioxyd, As_2O_3 : regulär kristallisierend als Arsenikblüte und monoklin als Claudetit. Die wichtigsten Arsenerze sind Sulfide, Arsenide und Sulfosalze:

Realgar As_2S_2 , monoklin; Auripigment As_2S_3 , rhombisch; Arsenkies (Mißpickel) FeAsS , rhombisch; helles Rotguldigerz (AsS_3Ag_3), hexagonal; ferner Arsenide von Eisen, Nickel, Kobalt und Platin der allgemeinen Formel $M\text{As}_2$; Fahlerz: regulär kristallisierende Gemische von Sulfoarseniten und Sulfoantimoniten hauptsächlich von den Metallen Kupfer, Quecksilber, Eisen und Zink.

Das Arsen kann in zwei allotropen Modifikationen auftreten. In der stabilen Form als graues, sprödes Metall, hexagonal kristallisiert, das in feiner Verteilung schwarz oder braun erscheint. Ferner als gelbe, unbeständige Form, erhältlich durch rasche Kondensation von Arsendämpfen, die ebenfalls gelb gefärbt sind. Die gelbe Form ist im Gegensatz zu der grauen in Schwefelkohlenstoff löslich und geht sehr rasch bei der Belichtung in die stabile graue Modifikation über. Die gelbe Form bildet wie der gelbe Phosphor eine vieratomige Molekel (As_4).

Lösungsmittel: In Salzsäure ist Arsen unlöslich, leichtlöslich dagegen in Salpetersäure und Königswasser. Verdünnte Salpetersäure löst das Metall unter Bildung von arseniger Säure $\text{As}(\text{OH})_3$; konzentrierte Salpetersäure und Königswasser oxydieren zu Arsensäure H_3AsO_4 . Die beiden Oxyde des Arsens:

Arsentrioxyd und Arsenpentoxyd



verhalten sich in wässriger Lösung wie Säureanhydride.

A. Arsen(3)verbindungen.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Arsen leicht zu dampfförmigem Arsentrioxyd, wobei ein typischer Knoblauchgeruch wahrnehmbar ist. Bei der raschen und weitgehenden Kondensation

würde nach Filtration des Schwefelwasserstoffniederschlages in das Filtrat übergehen und auf Zusatz von Schwefelammonium mit den Gliedern der III. Gruppe niedergeschlagen werden. Verdünnt man aber, wie oben angegeben, mit Wasser, so fällt sicher alles Cadmium als Sulfid aus.

¹⁾ Im Dampfzustand und in Nitrobenzollösung hat man ausschließlich Doppelmoleküle As_4O_6 .

des Dampfes bilden sich weiße, diamantglänzende winzige Oktaeder, welche für das Arsentrioxyd charakteristisch sind. Bei vorsichtiger Kühlung kann das Arsentrioxyd in Form eines amorphen Glases (Arsenglas) erhalten werden, das allmählich in die kristallinische Modifikation übergeht, indem es weiß und undurchsichtig (porzellanartig) wird.

Wir kennen das Arsentrioxyd in drei verschiedenen Modifikationen:

1. reguläres Arsentrioxyd (Giftmehl),
2. rhombisches bzw. monoklines Arsentrioxyd,
3. amorphes, glasiges Arsentrioxyd.

Die kristallinische Modifikation ist schwer löslich in Wasser (80 Teile kalten Wassers lösen 1 Teil Arsentrioxyd), die amorphe, glasige bedeutend leichter (25 Teile Wasser lösen in der Kälte 1 Teil Arsentrioxyd).

Beim Behandeln des Arsentrioxys (Giftmehl) mit Wasser wird es von letzterem nicht benetzt; es schwimmt zum Teil auf demselben wie Mehl und verrät dadurch oft seine Anwesenheit.

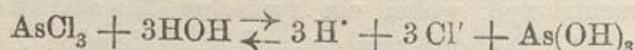
In Salzsäure löst sich das Arsentrioxyd ziemlich leicht, besonders in der Wärme, und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in wasserfreien glänzenden Oktaedern aus.

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

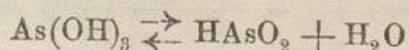


Die arsenige Säure $\text{As}(\text{OH})_3$ ist nicht beständig. Sie spaltet sehr leicht Wasser ab und geht in das Anydrid über. Die wässrige Lösung stellt eine sehr schwache Säure dar. Dissociationskonstante der ersten Stufe $K_1 = \text{ca. } 10^{-8}$.

Mit Chlor verbindet sich das Arsen leicht zu Arsentrichlorid AsCl_3 , das sich als Chlorid der arsenigen Säure genau so verhält, wie die entsprechende Phosphorverbindung PCl_3 . Es ist eine farblose, bei 134°C siedende Flüssigkeit, welche analog allen Säurechloriden durch Wasser praktisch vollständig hydrolytisch gespalten wird:



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



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

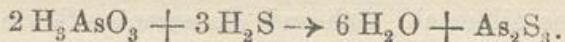
Die Sulfoarsenite wollen wir als Orthosalze formulieren, entsprechend den leicht erhältlichen $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$ mit dem AsS_3''' -Ion, respektive HAsS_3'' und $\text{H}_2\text{AsS}_3'$ je nach der Acidität.

Im Gegensatz zum Sb''' scheint As''' keine Oxyarsenite zu bilden. Mit zunehmender Konzentration des Chlorwasserstoffes nimmt auch die Menge des Arsenchlorids zu und in ganz konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ist fast alles Arsen als Trichlorid vorhanden. Erhitzt man eine solche Lösung von arseniger Säure in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, so entweicht Arsentrichlorid. Leitet man gleichzeitig Chlorwasserstoffgas ein, wodurch die höchste erreichbare Konzentration des Chlorwasserstoffes erzielt wird, so gelingt es leicht, alles Arsen aus der Lösung als Arsentrichlorid zu verflüchtigen. Beim Eindampfen einer salzauren Lösung von arseniger Säure verflüchtigt sich daher unter Umständen alles Arsen als Trichlorid.

Reaktionen auf nassem Wege.

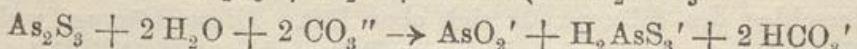
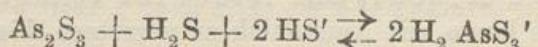
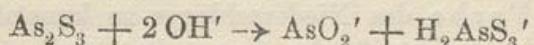
Löslichkeitsverhältnisse der Arsenite: Die Arsenite der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen Arsenite sind in Wasser unlöslich, aber löslich in Säuren.

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



Das Arsentrifulfid ist in Salzsäure ganz unlöslich, sogar ziemlich konzentrierte, kochende Salzsäure (1 : 1) löst es nicht.¹⁾ Konzentrierte Salpetersäure oxydiert es zu Arsensäure und Schwefelsäure:

Sehr leicht löst sich das Arsentrifulfid bereits in den schwächsten Alkalien und Sulfoalkalien, so z. B. in Ammoniak, Ammonkarbonat und Ammonsulfid:



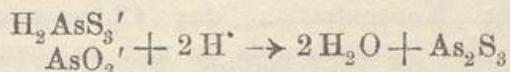
¹⁾ Durch längeres Erhitzen mit ganz konzentrierter Salzsäure wird das Arsensulfid allmählich in flüchtiges Arsenchlorid und Schwefelwasserstoff zersetzt (vgl. B. 30, 1649 [1897]).

Von Wasserstoffsperoxyd wird die Arsenit- und Sulfoarsenitlösung glatt zu Arseniat und Sulfat oxydiert. Auf diese Weise lassen sich Arsenite am bequemsten in Arseniate überführen.

Beim Ansäuern einer Sulfoarsenitlösung wird alles Arsen wieder als Trisulfid gefällt:



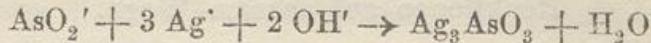
Auch beim Ansäuern eines äquimolaren Gemisches von Oxy- und Sulfoarsenit sollte die Fällung noch quantitativ sein:



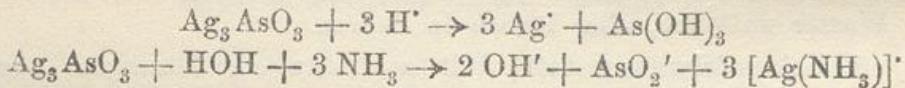
Da aber beim Ansäuern leicht etwas Schwefelwasserstoff entweicht, sichert man die vollständige Fällung des Arsens durch erneutes kurzes Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Um das Arsen aus seinen Lösungen als Trisulfid abzuscheiden, ist es daher immer nötig, gehörig anzösäuer, um die Bildung löslicher Sulfosalze zu verhindern.

2. Silbernitrat erzeugt aus neutralen Arsenitlösungen eine gelbe Fällung von Silberorthoarsenit (Unterschied von Arsen säure):



löslich in Salpetersäure und Ammoniak:



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

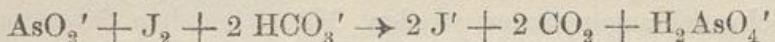
Um die Fällung quantitativ zu gestalten, muß man noch ein Alkali, am besten Ammoniak, hinzufügen. Da aber die Lösung des Arsenits bereits alkalisch reagiert, so ist es sehr schwer, den neutralen Punkt zu treffen. Meistens fügt man zu viel Alkali hinzu. Es ist daher praktischer, falls man die Fällung quantitativ machen will, was aber in der Regel ganz unnötig ist, da es nur darauf ankommt, die Farbe des Niederschlages zu konstatieren, um festzustellen, ob ein Arsenit oder Arseniat vorliegt, das Silbernitrat tropfenweise so lange mit Ammoniak zu versetzen, bis der entstandene Niederschlag des Silberoxyds sich eben löst. Diese Lösung, welche $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ enthält, wird dann zur Fällung benutzt. Falls jetzt die Lösung noch zu alkalisch sein sollte, so leitet man Kohlendioxyd ein.

Liegt eine chloridhaltige Lösung vor, welche auf arsenige Säure zu prüfen ist, so säuert man sie mit Salpetersäure an und versetzt

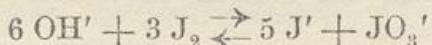
mit einem Überschuß von Silbernitrat, wodurch die Salzsäure quantitativ als Chlorsilber ausfällt, das abfiltriert wird. Das Filtrat, das die arsenige Säure und überschüssiges Silbernitrat enthält, überschichtet man sorgfältig mit verdünntem Ammoniak: Es entsteht alsdann an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten eine gelbe Zone von Silberarsenit. Die Reaktion ist sehr empfindlich.

3. Magnesiumchlorid erzeugt in verdünnten Arsenitlösungen bei Gegenwart von Ammoniak und Ammonchlorid keine Fällung (Unterschied von Arseniaten).

4. Jodlösung wird durch arsenige Säure entfärbt, indem letztere zu Arsensäure oxydiert wird; die Reaktion verläuft nur in alkalischer Lösung quantitativ:



Man macht die Lösung, wie in der Gleichung angegeben, mit Bikarbonat alkalisch und nicht mit Soda oder gar mit Natronlauge, weil diese Jod binden durch Jodatbildung:

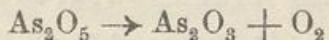


5. Zinnchlorür (Bettendorffs Probe). Fügt man zu konzentrierter Salzsäure einige Tropfen einer arsenigen Säure enthaltenden Lösung und hierauf $\frac{1}{2}$ ccm mit Zinnchlorür gesättigte konzentrierte Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit rasch braun und nach einigem Stehen scheidet sich ein schwarzer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

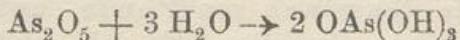
6. Natriumhypophosphit NaH_2PO_2 reduziert eine stark saure Lösung von arseniger Säure beim Erwärmen zu metallischem Arsen, das sich in kolloidaler Form ausscheidet. Sehr empfindlich.

B. Arsen(5)verbindungen.

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



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



welche ähnlich der Phosphorsäure stufenweise dissociert. In neutraler bis ganz schwach saurer Lösung besteht primäres Arseniat mit dem

¹⁾ Vgl. hierzu H. Scheucher, Über unsichtbare Spiegel von Arsen, Antimon und Wismut, Wiener Monatsch. 42, 411 (1921).

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

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

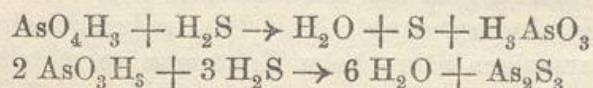
Beim Erhitzen spaltet die Arsensäure ziemlich leicht Wasser ab. Ohne Bildung von Pyroarsensäure entsteht direkt Metarsensäure $HAsO_3$, welche sich beim Lösen in Wasser rasch wieder zur Orthosäure hydratisiert.

Wir wollen der Einfachheit halber die Sulfoarsenate mit dem Ion AsS_4''' , die Sulfoxyarsenate mit dem Ion $SAsO_3'''$ formulieren. In diesen Sulfoxyarsenaten muß der Sauerstoff stufenweise ersetzbar durch Schwefel angenommen werden. Mit steigendem Sauerstoffgehalt im Anion steigt die Schwerlöslichkeit der Barium- und Strontiumsalze. Salze des Ions AsO_2S_2''' lassen sich darstellen.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Arsenate der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Säuren.

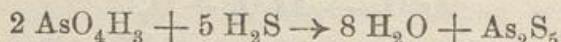
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelwasserstoff. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine kalte, mäßig saure Arsensäurelösung, so bleibt die Flüssigkeit lange Zeit klar; allmählich aber trübt sie sich, indem die Arsensäure, unter Abscheidung von Schwefel, zu arseniger Säure reduziert wird, welch letztere dann rasch als Trisulfid fällt.



Leitet man den Schwefelwasserstoff in der Hitze in die Lösung ein, so findet die Reaktion weit rascher statt und infolgedessen auch die Fällung als Trisulfid.

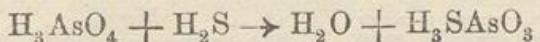
Bei Anwesenheit von viel konzentrierterer Salzsäure und raschem Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte, fällt rasch alles Arsen als Arsenpentasulfid aus:



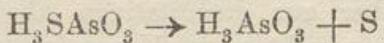
Arbeitet man mit konzentrierter, salzsaurer Lösung in der Wärme, so fällt ein Gemisch von Penta- und Trisulfid.

Dieses eigentümliche Verhalten läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die konzentrierte salzsaurer Lösung das Arsen zum wesentlichen Teil als Pentachlorid enthält, welches sich mit Schwefelwasserstoff rasch zu Pentasulfid umsetzt. Mit der Arsensäure, welche in verdünnter salzsaurer Lösung vorwiegt, reagiert der

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



die in mäßig saurer Lösung langsam zerfällt nach der Gleichung:

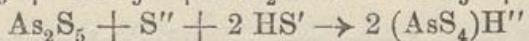
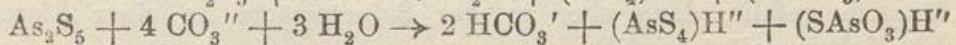
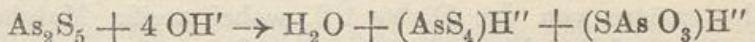


Die arsenige Säure bildet mit der Salzsäure der Lösung schon merkliche Mengen von Trichlorid, so daß mit weiterem Schwefelwasserstoff nun rasch Arsentriflussulfid gefällt wird.

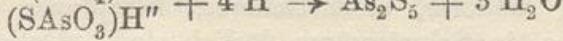
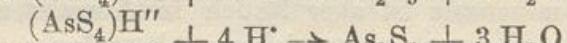
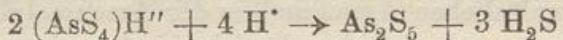
In der Hitze wird die Fällung mit vorausgehender Reduktion zur Arsen(3)stufe begünstigt.

Will man aus einer Arsensäurelösung das Arsen rasch mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von wenig Säure niederschlagen, so reduziert man die Arsensäure zuerst durch Kochen mit schwefriger Säure und leitet, nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefeldioxyds durch Kochen, Schwefelwasserstoff ein, wobei sofort die Fällung des Trisulfids entsteht.

Das Arsenpentasulfid ist wie das Trisulfid in kochender Salzsäure (1 : 1) völlig unlöslich, leicht löslich in Alkalien, Ammonkarbonat und Schwefelalkalien.

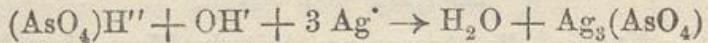


Durch Ansäuern dieser Lösungen fällt das Arsenpentasulfid wieder aus:



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

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

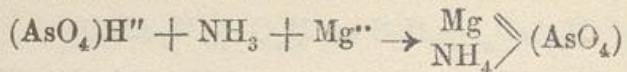


löslich in Säuren und in Ammoniak. Bei längerem Einleiten von CO₂ in die ammoniakalische Lösung fällt der Niederschlag wieder aus.

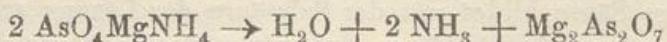
3. Magnesiumchlorid erzeugt bei Gegenwart von Salmiak

¹⁾ Z. anorg. Ch. 29, 36 (1902).

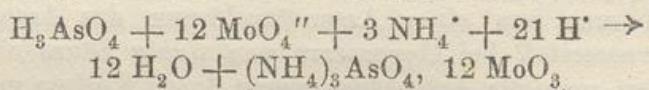
und Ammoniak eine weiße kristallinische Fällung von Magnesiumammoniumarseniat:



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



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



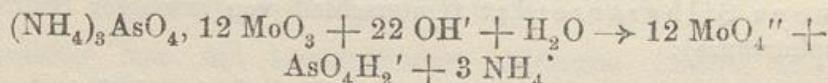
Noch schwerer löslich als das Ammoniumarsenmolybdat sind das entsprechende Rubidium- und besonders das Cäsiumsalz.

Die als Reagens verwendete Ammonmolybdatlösung wird wie folgt bereitet: Man löst 150 g käufliches Ammonmolybdat: $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = 3 (\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4 + 4 \text{H}_2\text{MoO}_4$ zu einem Liter in destilliertem Wasser und gießt diese Lösung in ein Liter Salpetersäure von der Dichte 1·2, wobei weiße Molybdänsäure anfänglich gefällt, dann aber in der Salpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst wird.¹⁾

Fügt man zu dieser Lösung Arsensäure, so bildet sich zunächst die lösliche Arsenmolybdänsäure, die sich sofort mit vorhandenem Ammonnitrat (aus dem Ammonmolybdat stammend) umsetzt, unter Bildung des in Säuren unlöslichen Ammonsalzes der Arsenmolybdänsäure.

Dieses Ammonsalz ist aber löslich in Arseniaten der Alkalien unter Bildung anderer, arsenreicherer, komplexer Säuren, deren Ammonsalze in Salpetersäure löslich sind. Daher muß man stets einen großen Überschuß des Ammonmolybdates zur Fällung der Arsensäure verwenden.²⁾

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



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

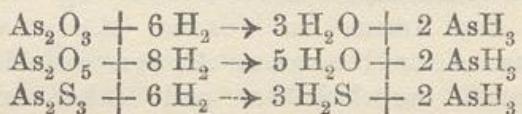
¹⁾ Häufig scheiden sich aus dieser Lösung gelbe Krusten von Molybdänsäure ($\text{H}_2\text{MO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) ab.

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

Wie wir später sehen werden, verhält sich die Phosphorsäure Magnesiumsalzen und Ammonmolybdat gegenüber genau so wie die Arsensäure. Sind daher Phosphorsäure und Arsensäure gleichzeitig in einer Lösung vorhanden, so fällt man zuerst das Arsen mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid, filtriert und oxydiert das Sulfid mit rauchender Salpetersäure zu Arsensäure. Eine in dieser Lösung mittels Ammonmolybdat erhaltene Fällung kann jetzt nur von Arsensäure herühren und ebenso würde eine, im Filtrat vom Arsensulfid, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes durch Ammonmolybdat erzeugte gelbe Fällung die Anwesenheit der Phosphorsäure anzeigen.

C. Reaktionen, welche sowohl die Arsentrioxyd- als auch die Arsenpentoxydverbindungen geben.

1. Die Marsh-Liebigsche Arsenprobe.¹⁾ Alle Arsenverbindungen werden in saurer Lösung durch naszierenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff AsH_3 reduziert.



Die Reduktion der Sulfide geht langsam vor sich, die der Oxyde sogar bei gewöhnlicher Temperatur rasch. Als Reduktionsmittel wendet man Zink und Schwefelsäure an.

Der erhaltene, sehr giftige, farblose Arsenwasserstoff besitzt eine Eigenschaft, welche uns gestattet, die minimalsten Spuren von Arsen, bis zu $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg As}$ mit der gewöhnlichen Apparatur und mikroanalytisch sogar noch 10^{-7} mg As mit Sicherheit zu erkennen. Leitet man das Gas durch eine mit Wasserstoff gefüllte glühende Glasmöhre, so zerfällt es in Wasserstoff und metallisches Arsen, welch letzteres sich in Form eines braunschwarzen Arsenspiegels kurz hinter der Erhitzungsstelle an der Röhrenwandung ansetzt.

Die Probe ist enorm empfindlich und muß mit der allergrößten Vorsicht ausgeführt werden. Da fast alle Reagentien, namentlich das Zink und die Schwefelsäure des Handels, oft geringe Spuren von Arsen enthalten, so würde, falls diese zur Marsh-Liebigschen Probe verwendet würden, stets die Anwesenheit von Arsen konstatiert werden, wenn auch das Untersuchungsobjekt vollständig frei davon wäre.

¹⁾ Vgl. Zeitschr. angew. Ch. (1905), 416; ferner Ch. Ztg. (1912), 1465. Ferner die mikrochemische Ausführung der Probe nach Billeter u. Marfurt, Helv. Chim. Acta 6 (1923), 771.

Die Marsh-Liebigsche Probe findet dort Anwendung, wo es sich um die Auffindung so kleiner Arsenmengen handelt, daß sie nach den bisher besprochenen Methoden nicht nachgewiesen werden könnten. Bei Vergiftungsfällen und für den Nachweis von Arsen in Tapeten wendet man die Marsh-Liebigsche Methode oder Modifikationen derselben ausschließlich an und wir wollen dieselbe etwas eingehend besprechen, da für das völlige Gelingen der Probe, Bildung und Eigenschaften des Arsenwasserstoffes nach allen Richtungen bekannt sein müssen.

Bildung und Eigenschaften des Arsenwasserstoffes.

a) Bildung. Arsenwasserstoff wird, wie bereits erwähnt, erhalten durch Reduktion von Arsenverbindungen mittels naszierenden Wasserstoffes. Zur Entwicklung des letzteren wendet man reines Zink und reine Schwefelsäure an. Bei Verwendung anderer Metalle und Säuren, wie Zinn und Salzsäure, Eisen und Schwefelsäure, werden zwar ebenfalls Arsenverbindungen zu Arsenwasserstoff reduziert, allein bei Anwendung von Eisen wird stets ein Teil des Arsens in festen Arsenwasserstoff verwandelt oder zu metallischem Arsen reduziert, welche in dem Reduktionsgefäß zurückbleiben und daher nicht zur Bestimmung gelangt. Zinn und Salzsäure reduzieren die Sauerstoffverbindungen des Arsens bei gewöhnlicher Temperatur nur höchst unvollkommen,¹⁾ während sich die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure glatt bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Chemisch reines Zink löst sich in chemisch reiner, verdünnter Schwefelsäure fast gar nicht auf, weshalb es vorteilhaft ist, das Zink durch einen geringen Zusatz eines fremden Metalls zu aktivieren. Zusatz eines Tropfens Platinchlorwasserstoffsäure bewirkt anfänglich eine raschere Wasserstoffentwicklung, die aber bald nachläßt und durch Zusatz von mehr Platin nicht mehr beschleunigt werden kann. Außerdem hat der Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure den Nachteil, daß erhebliche Mengen Arsen vom Platin zurückgehalten werden;²⁾ man kann nach dieser Methode Mengen von As_2O_3 unter 0·005 mg nicht mehr nachweisen.³⁾ Weit bessere Resultate erhält man mit Zinkplatinlegierungen; so fand F. Hefti³⁾ bei Anwendung einer Legierung mit 10% Platin, daß die Wasserstoffentwicklung gleichmäßig und dauernd beschleunigt und viel weniger Arsen vom Platin

¹⁾ So konnte Vanino (Z. f. angew. Ch. 1902, S. 827) mittels Zinn und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Mengen unter 2 mg As_2O_3 und sogar bei gleichzeitigem Zusatz von Platin, Mengen unter $\frac{1}{10}$ mg nicht mehr nachweisen.

²⁾ Bernstein, Inaug.-Dissert. Rostock 1870.

³⁾ F. Hefti, Inaug.-Dissert. Zürich 1907.

zurückgehalten wurde. Man kann so Mengen As_2O_3 bis zu 0·0005 mg sicher nachweisen. Das beste Aktivierungsmittel aber ist Kupfer in Form einer Zinkkupferlegierung, die wie folgt bereitet wird:¹⁾ 20 g Kahlbaum'sches Zink („für forensische Zwecke“) werden in einem kleinen hessischen Tiegel geschmolzen. In das flüssige Metall röhrt man mit einer Zinkstange eine Spur Kupfer („Naturkupfer C“ von B. Ullmann & Cie. in Fürth) ein und granuliert durch Eingießen in Wasser, wobei man Sorge trägt, daß die Oxydschicht möglichst vollständig im Tiegel zurückbleibt. Mit dieser Legierung und einer 15%igen Schwefelsäure erhält man eine dauernde, regelmäßige Gasentwicklung und es gelingt, Mengen As_2O_3 bis zu 0·00025 mg sicher nachzuweisen.

Auch in alkalischer Lösung wird As, As_2O_3 , As_2O_5 , AsS_3 durch naszierenden Wasserstoff leicht zu Arsenwasserstoff reduziert, so durch Natriumamalgam, Aluminium oder Devardasche Legierung und Kalilauge. Die Reduktion erfolgt sehr rasch und es kann der Arsenwasserstoff mittels der Gutzeitschen (vgl. Seite 243) Reaktion in wenigen Minuten nachgewiesen werden. Gegenwart von organischer Substanz verhindert die Reaktion; 3 ccm Urin, worin 1 mg As_2O_3 gelöst war, gaben nach stundenlanger Behandlung mit Devardascher Legierung und Kalilauge keine Spur von Arsenwasserstoff. In solchen Fällen muß die organische Substanz zerstört werden, ehe man auf Arsen prüft (vgl. Seite 240 und 242).

Arsenwasserstoff wird auch erhalten durch Lösen mancher Arsenide in Salz- oder Schwefelsäure:



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

Erwähnen will ich noch, daß gewisse Schimmelpilze, namentlich *Penicillium brevicaule*, die Fähigkeit besitzen, flüchtiges Äthylkakodyloxid ($[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$)³⁾ zu bilden, das durch einen knoblauchartigen Geruch ausgezeichnet ist, wenn der Nährboden auch nur Spuren von Arsen in löslicher Form enthält. Unlösliche Arsenate entwickeln bei Gegenwart obiger Pilze kein Äthylkakodyloxid.⁴⁾

Die Eisenarsenide werden durch Säuren nur schwer angegriffen, entwickeln aber bei Anwesenheit von überschüssigem Eisen, infolge der Bildung von naszierendem Wasserstoff, reichlich gas-

¹⁾ F. Hefti, Inaug.-Dissert. Zürich 1907.

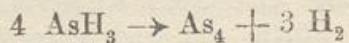
²⁾ Ch. Ztg. 1909, S. 1209.

³⁾ B. 47, 2640 (1914).

⁴⁾ B. 1914, S. 2641.

förmigen und festen Arsenwasserstoff; daher liefert arsenhaltiges Schwefeleisen mit Säuren stets arsenhaltigen Schwefelwasserstoff.

b) Eigenschaften. Arsenwasserstoff ist ein farbloses, unangenehm riechendes, äußerst giftiges Gas, welches durch Erhitzen bei Luftabschluß in Arsen und Wasserstoff zerfällt:



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



Diese Reaktion findet statt, wenn man Arsenwasserstoff über festes Jod leitet. Man benützt diese Eigenschaft, um Schwefelwasserstoff von Arsenwasserstoff zu befreien, da Schwefelwasserstoff auf festes Jod nicht einwirkt, sondern nur auf wässrige Jodlösungen.¹⁾ Durch Schwefelwasserstoff wird Arsenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber bei Temperaturen von 230° C an, unter Bildung von Schwefelarsen und Wasserstoff.

Arsenwasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel: Silbersalze werden zu Metall reduziert (siehe Seite 243).

Die Ausführung der Marsh-Liebigschen Probe.

Man verwendet hiezu zweckmäßig den in Fig. 21 abgebildeten, von G. Lockemann²⁾ beschriebenen Apparat.

In den ca. 100—150 ccm fassenden Kolben *K* bringt man 6—8 g granulierte, kupferhaltiges Zink und etwa 20 ccm arsenfreie Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure von der Dichte 1·82 + 7 Vol. Wasser). Es beginnt sofort eine lebhafte, regelmäßige Wasserstoffentwicklung und nach 20 Minuten ist die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt. Man zündet hierauf den bei *b* entweichenden Wasserstoff an, wobei man eine Flamme von 2 bis 3 mm Höhe erhält. Während des ganzen Versuches sorgt man dafür, daß die Flamme diese Größe behält; sollte sie größer werden, so kühlte man den Kolben *K* durch Einstellen in kaltes Wasser ab, im umgekehrten Falle vergrößert man sie durch Nachgießen von etwas mehr Schwefelsäure oder durch Einstellen des Körbens *K* in warmes Wasser.

¹⁾ Jacobson, B. 20 (1887), S. 1999. Nach F. Politzer, Ztschr. anorgan. Ch. 64 (1909), S. 121, wirkt trockenes Jod bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich ein.

²⁾ Zeitschr. angew. Ch. (1905) 427 u. 491.

Vor jedem Versuch hat man sich von der Arsenfreiheit der Reagentien (Zink und Schwefelsäure) zu überzeugen. Das geschieht, indem man die mit Kupferdrahtnetz umwickelte, 5 mm weite, zu

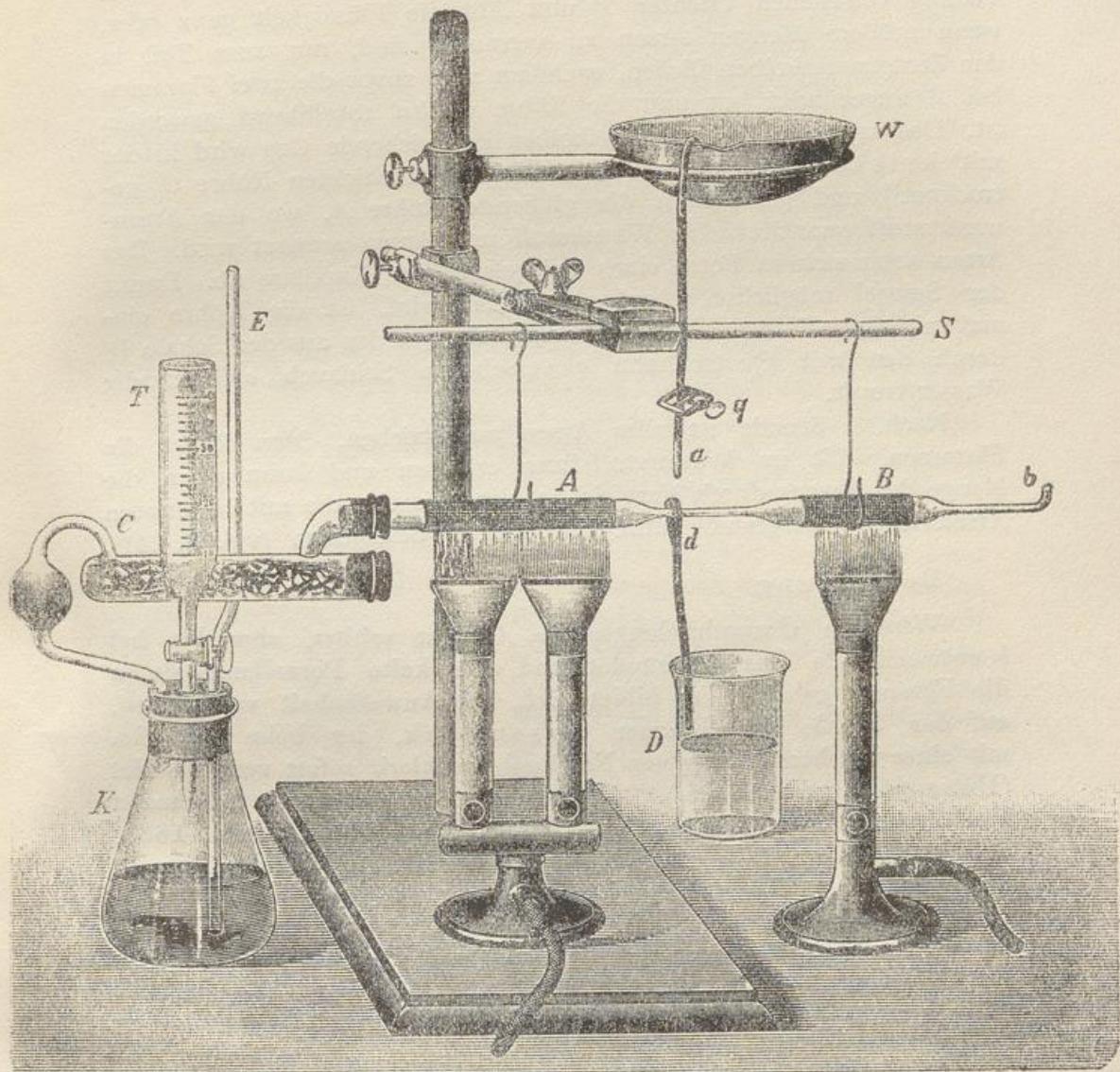


Fig. 21.

einer 1·5—2 mm weiten Kapillare ausgezogene Röhre von schwer schmelzbarem Glase bei *B* erhitzt. Entsteht nach 20 Minuten in der engen Kapillare rechts von der Erhitzungsstelle kein Arsen-spiegel, so sind die Reagentien rein und man schreitet zu dem eigentlichen Versuch.

Man bringt die auf Arsen zu prüfende, schwefelsäurehaltige Lösung, die frei von organischen Substanzen, Sulfiden, Chloriden, Nitraten oder anderen oxydierenden Substanzen sein muß, in den mit Teilung versehenen Trichter *T* und läßt die Flüssigkeit ganz oder, wenn größere Mengen Arsen zu vermuten sind, nur zum Teil in den Zersetzungskolben fließen, nachdem man zuvor die zwei Flammen bei *A* angezündet hat und die Röhre dunkel rotglühend geworden ist. Das aus dem Entwicklungskolben entweichende Gas wird in der mit kristallisiertem Chlorcalcium beschickten Röhre *C* getrocknet¹⁾ und gelangt in die glühende Röhre *A*, wo der Arsenwasserstoff quantitativ in Wasserstoff und Arsen zersetzt wird. Das Arsen setzt sich in Form eines Spiegels in der Kapillare ab. Damit der Spiegel möglichst scharf abgegrenzt wird, ist die Röhre einmal mit einem Lampendocht *d* umwickelt, auf den aus der Schale *W* durch den mit Quetschhahn *q* versehenen Schlauch *a* beständig Wasser tropft.

Nach 1 Stunde ist alles Arsen ausgetrieben. Man löscht die Flammen, läßt im Wasserstoffstrom erkalten und kann dann die Menge des Arsens durch Vergleichen mit Spiegeln, die mit bekannten Arsenmengen hergestellt sind, sehr genau bestimmen (vgl. S. 241).

Bemerkung.

Wird die Gasentbindungsrohre *A* nicht erhitzt, aber das bei *b* entweichende Gas angezündet und eine kalte Porzellanschale in die Flamme gehalten, so bildet sich, bei Anwesenheit von Arsen, auf der Schale ein brauner Arsenfleck, der beim Betupfen mit einer frischen Lösung von Natriumhypochlorit sofort verschwindet (Unterschied von Antimon).²⁾ Die Probe in dieser Form wurde zuerst von James Marsh angegeben (Edinb. New Philos. Journ. 1836, S. 229, und Rep. f. d. Pharm. 1837, Bd. IX, S. 220) und wird nach ihm die **Marshsche Arsenprobe** genannt.

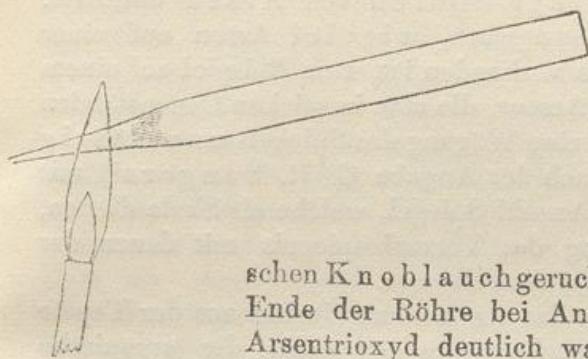
¹⁾ Man darf, wie Lockemann (loc. cit.) gezeigt hat, das Gas nicht durch gekörntes Chlorcalcium, das sich zwischen Watte- oder Glaswollebüschchen befindet, trocknen, weil diese porösen Stoffe merkliche Mengen Arsenwasserstoff okkludieren.

²⁾ Die Natriumhypochloritlösung bereitet man, indem man 7 g reines NaOH zu 100 ccm in Wasser löst und in der Kälte Chlor einleitet, bis eine Gewichtszunahme von 4·4 g erfolgt. Hauptbedingung ist, daß die Lösung alkalisches Bleibt. Enthält die Lösung überschüssiges Chlor, so wird sie mit der Zeit sauer und löst dann auch die Antimonflecke. Hypochloritlösungen, die durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit NaCO₃ und Abfiltrieren des CaCO₃ hergestellt werden, lösen, wenn frisch bereitet, die Antimonflecke nicht auf, wohl aber nach längerem Stehen an der Luft (vgl. Ch. Ztg. 1916, S. 209). Der Grund hieron ist wohl darin zu suchen, daß durch die Einwirkung des CO₂ der Luft sich Chlor entwickelt, das durch Hydrolyse in HOCl und HCl zerfällt, wodurch die Lösung sauer wird.

Hat man einen Spiegel erhalten, so schneidet man die Röhre nach dem Erkalten rechts und links vom Spiegel ab und führt folgende Kontrollproben aus. In der kleinen, beiderseits offenen Röhre

(Fig. 22) sitzt der Arsen-Spiegel. Man hält die Röhre schräg und erhitzt über einer kleinen Flamme, wodurch das Arsen durch die einströmende Luft zu Arsentrioxyd verbrennt, unter Verbreitung des charakteristischen Knoblauchgeruches, den man am oberen weiten Ende der Röhre bei Anwesenheit von nur $\frac{1}{100}$ mg Arsentrioxyd deutlich wahrnehmen kann. Nach dem Erkalten der Röhre setzt sich das gebildete Arsentrioxyd bei α an der Glaswandung in Form von diamantglänzenden Oktaedern an, die man mit der Lupe, oft sogar mit bloßem Auge, deutlich erkennen kann.

Fig. 22.



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

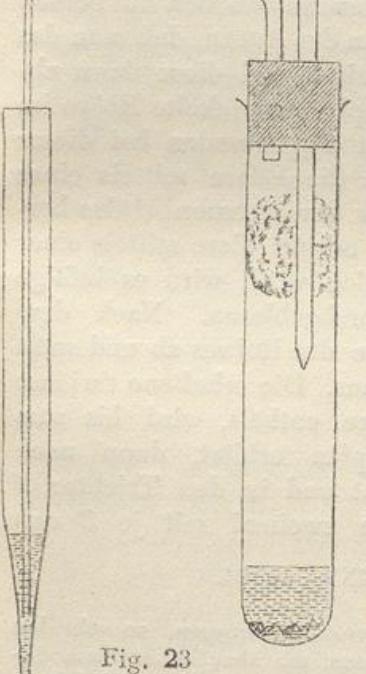
Schon diese drei Daten: Metallspiegel, der unter Verbreitung eines Knoblauchgeruches verbrennt und Bildung von diamantglänzenden Oktaedern, genügen, um mit Sicherheit die Anwesenheit von Arsen festzustellen; aber je mehr Beweise man bringen kann, desto zuverlässiger ist das Resultat. Hat man also die Oktaeder erkannt, so schmilzt man die feine Spitze der Röhre zu, bringt mittels einer Kapillarröhre 1—2 Tropfen konzentrierte reine Salzsäure in die Röhre, befeuchtet damit die Kristalle von Arsentrioxyd durch Hin- und Herfließenlassen der Säure, fügt noch 6—10 Tropfen destilliertes Wasser hinzu und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei gelbes Arsentrisulfid entsteht.

Den Schwefelwasserstoff entwickelt man am besten aus einer Lösung von Schwefelnatrium durch Einfüllenlassen in verdünnte Schwefelsäure, wie in Fig. 23 angedeutet wird. In dem oberen Teile des Reagenzglases

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

H_2SO_4

Fig. 23



Als Beispiel der praktischen Anwendung dieser Methode wollen wir einen sehr häufig vorkommenden Fall hier genau erörtern; nämlich den Nachweis von Arsen in Tapeten etc. Es wird kaum eine Tapete geben, die nicht geringe Spuren von Arsen enthielte. Es handelt sich aber darum anzugeben, wieviel Arsen auf einer bestimmten Fläche der Tapete vorhanden ist, zum Beispiel auf einem Quadratmeter. Die Menge des Arsens, die man in solchen Gegenständen findet, ist jedoch so gering, daß eine Wägung des Spiegels unzulässig wäre. Man erzeugt deshalb nach der Angabe C. R. Sangers¹⁾ mit bekannten Arsenmengen eine Anzahl Spiegel, welche als Skala dienen, und erhält durch Vergleichung des Versuchsspiegels mit denen der Skala die wirklich vorhandene Arsenmenge.

Wir müssen also zunächst das Arsen ohne Verlust aus der Tapete extrahieren und zu diesem Zwecke ist es notwendig, die organische Substanz zu zerstören, was am besten wie folgt geschieht:

Zerstörung der organischen Substanz.²⁾

Man wickelt genau 1 dm^2 der Tapete zu einem Zylinder zusammen, bringt diesen in eine Einschmelzröhre, gießt mittels eines langstielen Trichters 2 ccm reine rauchende Schwefelsäure (25% iges Oleum, Kahlbaum) hinzu. Hierauf gießt man $3-4 \text{ ccm}$ rauchende Salpetersäure in ein kleines Reagenzglas und läßt dieses längs der Wandung des Rohres sorgfältig hinuntergleiten, so daß sich die beiden Säuren nicht mischen und schmilzt die Röhre in der Art zu, daß man das obere Ende zu einer dicken Kapillare auszieht und diese dann abschmilzt. Nun erhitzt man die mit Asbestpapier umwickelte Röhre im Kanonenofen langsam auf ca. 230° und erhält $1\frac{1}{2}$ Stunden bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten zieht man die Röhre mittels eines vorher daran befestigten Drahtes so weit aus der eisernen Hülse hervor, daß nur die Kapillare herausragt und erhitzt diese mittels einer kleinen Bunsenflamme. Sobald das Glas weich wird, wird es infolge des im Innern herrschenden Druckes durchgeblasen. Nach dem Entweichen der Gase sprengt man die Spitze des Rohres ab und spült Spitze und Rohr in eine Porzellanschale aus. Die erhaltene farblose Lösung,³⁾ welche alles Arsen als Arsensäure enthält, wird bis zum starken Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt, dann nach dem Erkalten mit 15 ccm Wasser verdünnt und in den Trichter T (Fig. 21, Seite 237) gegossen, die Schale zweimal mit je 3 ccm

¹⁾ Amer. Acad. of Arts and Sciences Bd. XXVI, S. 24.

²⁾ F. Hefti, Dissert. Zürich 1907, S. 46.

³⁾ Enthält das Papier Eisen- oder Aluminiumverbindungen, so scheiden sich in der Einschmelzröhre wasserfreie Sulfate aus, die aber leicht beim Erwärmen mit Wasser in Lösung gebracht werden. Die soeben beschriebene Methode zur Zerstörung der organischen Substanz übertrifft alle anderen bei weitem an Genauigkeit und sauberer Ausführung.

Wasser nachgespült. Nach Mischung der Flüssigkeit im Trichter mittels eines kleinen Glasstabes, notiert man das Volumen der Flüssigkeit.¹⁾ Während dieser Operation wird der Marshsche Apparat vorbereitet und von Luft befreit.

Nun bringt man einige Tropfen der Lösung aus dem Trichter *T* in den Reduktionskolben *K*. Erscheint nach 3—4 Minuten kein Spiegel, so fügt man $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ der Lösung hinzu, und wenn jetzt nach 5 Minuten kein Spiegel erscheint, die ganze Lösung. Man verfährt in dieser Weise, um nicht zu starke Spiegel zu erhalten, weil dann die Menge des vorhandenen Arsens sehr schwer abzuschätzen ist. Nach 25 Minuten hat sich, wenn nicht mehr als 0'05 mg Arsentrioxyd vorhanden war, alles Arsen abgeschieden. Hat man nach 15 Minuten unter Anwendung eines Bruchteiles der Lösung einen dieser Arsenmenge entsprechenden Spiegel erhalten, so setzt man nichts mehr von der Flüssigkeit hinzu, lässt aber den Apparat noch 10 Minuten im Gange, löscht dann die Flamme und lässt im Wasserstoffstrome erkalten, vergleicht den Spiegel mit der unten angegebenen Skala, um dessen Gewicht zu ermitteln, und misst den übrigen Teil der Lösung, um die verwendete Menge derselben festzustellen.

Hat man genügend Material, so führt man mit einer neuen Röhre eine neue Probe aus.

Zum besseren Verständnis seien hier die Resultate einiger Bestimmungen dieser Art angeführt:

Angewandte cm^2 Tapete	Gewicht des Extrakts	Gewicht des verwendeten Extrakts	Gewicht des erhaltenen Spiegels	Gesamt- menge As_2O_3 im Extrakt	As_2O_3 per m^2
100	31.63 g	31.63 g	0 mg	0 mg	0 mg
100	30.11 g	10.23 g	0.015 mg	0.044 mg	4.4 mg
		9.87 g	0.013 mg	0.040 mg	4.0 mg
100	28.72 g	8.32 g	0.045 mg	0.155 mg	15.5 mg
		7.53 g	0.042 mg	0.163 mg	16.3 mg
50	30.22 g	2.64 g	0.015 mg	0.172 mg	34.4 mg
		3.22 g	0.020 mg	0.188 mg	37.4 mg

Die Vergleichung der Spiegel geschieht am besten in durchgehendem Lichte.

Zur Herstellung der Normalspiegel verfährt man wie folgt: man löst 0.1 g reines, sublimiertes Arsentrioxyd in wenig Natriumkarbonat, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und verdünnt bis zum Liter. Von dieser Lösung, wovon 1 ccm 0.1 mg As_2O_3 enthält, werden 10 ccm auf 1 l verdünnt und man erhält

¹⁾ Statt die Flüssigkeit zu messen, kann man sie wägen.

somit eine Lösung, wovon 1 ccm 0·001 mg As₂O₃ enthält. Von dieser Lösung mißt man mittels einer feinen Pipette 0·25 ccm, 0·5 ccm, 1 ccm, 2 ccm, 3 ccm etc. ab, bringt sie der Reihe nach in den Marshschen Apparat und erhält die entsprechenden Spiegel. Um diese haltbar zu machen, bringt man in den erweiterten Teil der Röhren ein wenig Phosphorpentoxyd und schmilzt die Röhre zu.¹⁾ So halten sich die Spiegel im Dunkeln sehr lange; am Lichte blassen sie bald ab. Auch in offenen Röhren halten sich die Spiegel im Dunkeln sehr lange. Spiegel, welche in mit Wasserstoff gefüllten Röhren eingeschmolzen sind, verschwinden nach einigen Monaten.

Nach Billeter²⁾ kann die organische Substanz auch folgendermaßen zerstört werden: Die Substanz wird mit rauchender Salpetersäure in der Kälte stehen gelassen, bis sich eine gleichmäßig homogene Flüssigkeit bildet. Dann fügt man etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu, und erwärmt sorgfältig. Die Salpetersäure wird abgeraucht, und die Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Natriumkarbonat neutralisiert. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit 2 g Kaliumperchlorat und 0·3 g Kaliumbromid gemischt, und im Platintiegel bei dunkler Rotglut bis zum ruhigen Fließen erhitzt. Die Schmelze, die nun alles Arsen als Arsensäure enthält kann nun im Marshschen Apparat weiter verarbeitet werden.

Prüfung von Harn, Blut, Milch, Bier etc. auf Arsen.

(Blut, Milch, Bier etc.)

100 ccm der betreffenden Flüssigkeit verdampft man in einer Porzellanschale zur Trockene. Der Rückstand wird mittels eines Spatels möglichst vollständig in eine Einschmelzröhre gebracht und hierauf 4 ccm 25%iges Oleum hinzugefügt. Um die letzten Überreste aus der Schale ins Rohr zu bringen, gibt man 2 ccm rauchende Salpetersäure in die Schale, benetzt hiemit die ganze Schalenwandung und gießt die Flüssigkeit in ein kleines Reagenzglas ab. Diese Operation wiederholt man zweimal mit je 3 ccm der Säure und läßt dann das Reagenzglas in die Einschmelzröhre gleiten. Dann schmilzt man zu und erhitzt während 1 Stunde auf 160°. Nach dem Erkalten öffnet man die Spitze, um den starken Überdruck zu beseitigen, schmilzt wieder zu und erhitzt noch 1/2—1 Stunde auf 230°. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben.

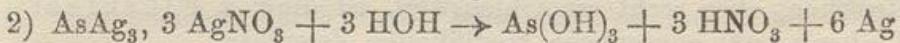
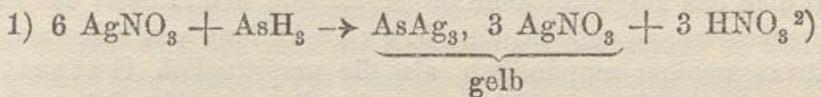
Bei Harn verfährt man etwas anders. Man verdampft nicht ganz zur Trockene, sondern bis zur Sirupkonsistenz, streicht den Sirup auf ein Schiffchen, das man in die Einschmelzröhre gleiten läßt. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben. Für weitere Methoden

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

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

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

2. Die Gutzeitsche Arsenprobe¹⁾ gründet sich auf das Verhalten von Arsenwasserstoff zu einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat (1 : 1) oder besser zum festen Salz. Zuerst färbt sich das Silbernitrat gelb und dann schwarz; es spielen sich hiebei folgende Reaktionen ab:



Man führt die Probe wie folgt aus: In ein kleines Reagenzglas (Fig. 24) bringt man eine geringe Menge der zu prüfenden Substanz, wirft ein Körnchen arsenfreies Zink hinein, übergießt mit verdünnter Schwefelsäure und schiebt in den oberen Teil der Röhre einen Bausch

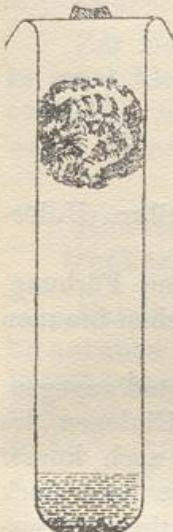


Fig. 24.

Watte, der als Filter dient. Über die Mündung des Glases legt man ein Stück Filtrierpapier und auf dieses einen Kristall von Silbernitrat.

Ist Arsen zugegen, so färbt sich das Silbernitrat zuerst gelb und bald darauf schwarz.

Diese Reaktion, welche vielfach zur raschen Prüfung von Säuren des Handels auf Arsen verwendet wird, ist nicht so zuverlässig, wie die Bettendorffsche Probe (Seite 229), weil Phosphorwasserstoff³⁾ und Antimonwasserstoff mit Silbernitrat ganz ähnliche Reaktionen geben, während sie nicht von Zinnchlorür reduziert werden.

Läßt man Arsenwasserstoff auf eine verdünnte Silbernitratlösung einwirken, so entsteht die gelbe Verbindung, $\text{AsAg}_3, 3 \text{ AgNO}_3$ nicht, weil dieselbe durch das Wasser sofort zersetzt wird:



Filtriert man das ausgeschiedene Silber ab und überschichtet das Filtrat mit Ammoniak, so entsteht eine gelbe Zone von Silberarsenit.

Diese Reaktion verläuft nie ganz quantitativ; das ausgeschiedene Silber enthält stets geringe Mengen Ag_3As .

Macht man die Silberlösung ammoniakalisch, so wird der Arsenwasserstoff wohl quantitativ absorbiert; allein das ausgeschiedene Silber ist immer noch arsenhaltig und die Lösung enthält geringe

¹⁾ Pharm. Ztg. 1879, S. 263.

²⁾ B. 19 (1883), 2435.

³⁾ Das im Handel vorkommende Zink enthält oft geringe Mengen Phosphor

Mengen Arsensäure. Erhitzt man aber die Silbernitrat und Ammonarsenit enthaltende Lösung zum Sieden, so geht die arsenige Säure, unter Abscheidung von Silber, quantitativ in Arsensäure über.

Es werden unter diesen Umständen für je 1 AsH₃, 8 Ag abgeschieden:



Filtriert man das ausgeschiedene Silber ab und neutralisiert das Filtrat mit Salpetersäure, so entsteht eine braune Fällung von Silberarseniat.

Etwas weniger empfindlich als die ursprünglich Gutzeitsche Reaktion, aber recht empfehlenswert, ist die von Flückiger¹⁾ und Lehmann²⁾ angegebene Modifikation derselben.

Statt Arsenwasserstoff auf Silbernitrat lassen sie ihn auf Merkurichloridpapier³⁾ einwirken, wobei dieses zuerst gelb und durch weitere Einwirkung des Arsenwasserstoffes braun gefärbt wird.⁴⁾ Die genaue Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nicht bekannt. Vielleicht bildet sich zuerst:



und dann durch weitere Einwirkung des AsH₃:



Charakteristisch für diese Arsenverbindungen ist ihre Unlöslichkeit in 80%igem Alkohol.

Antimonwasserstoff in geringer Menge erzeugt keine Färbung, dagegen in etwas größerer Menge, einen in Alkohol löslichen braunen Fleck.

Sind daher sowohl Arsen- als auch Antimonwasserstoff zugegen, so erkennt man die Anwesenheit des ersten durch Einlegen des ausgeschnittenen Fleckes in 80%igen Alkohol, wobei nach kurzer Zeit der braune Antimonfleck verschwindet und der gelbe Arsenfleck deutlich zum Vorschein kommt. Ist aber sehr viel Antimonwasserstoff zugegen, so verschwindet der dadurch erzeugte grauschwarze Fleck beim Behandeln mit Alkohol nicht mehr, so daß in diesem Falle der Nachweis des Arsens unmöglich ist.⁵⁾

3. Die Reinschsche Probe⁶⁾ ist recht bequem, wenn auch nicht so empfindlich, wie die soeben besprochenen Proben.

¹⁾ Arch. d. Pharm. [3] 27 (1889).

²⁾ Pharm. Ztg. Berlin 36 (1892).

³⁾ Zur Herstellung des Merkurichloridpapiers, benetzt man Filterpapier mit einer alkoholischen Lösung von Merkurichlorid, verdunstet den Alkohol und wiederholt die Operation 4—5 mal.

⁴⁾ A. Gotthelf, J. Soc. Chem. Ind. 22 (1903), S. 191.

⁵⁾ Vgl. auch C. R. Sanger, Proceed. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences, Vol. XLIII (1907), S. 297. Vgl. Bd. II, 6. Aufl., S. 174.

⁶⁾ J. prakt. Ch. 24 (1841), S. 244.

Taucht man in eine salzaure Lösung von arseniger Säure einen Streifen blanken Kupferbleches, so färbt sich das Kupfer grau, indem sich Arsen auf das Kupfer niederschlägt, unter Bildung von Kupferarsenid von der Formel As_2Cu_5 .

Aus konzentrierten Lösungen scheidet sich das Arsen schon in der Kälte, aus verdünnten erst in der Hitze ab. Bei Anwesenheit von viel Arsen schält sich das graue Kupferarsenid vom Kupfer ab. Da Antimon ebenfalls durch Kupfer aus seinen Lösungen abgeschieden wird, so muß die Anwesenheit des Arsens in der grauen Masse durch eine Reaktion auf trockenem Wege bestätigt werden. Arsenäsüre wird ebenfalls durch Kupfer reduziert, aber nur in der Hitze.

Man wendet die Reinschsche Probe häufig an zum Nachweis von Arsen in Tapeten. Die zerschnittene Tapete wird mit Salzsäure (1 : 2) übergossen, ein Stückchen blankes Kupferblech zugesetzt und erhitzt, wobei eine Graufärbung des Kupfers die Anwesenheit von Arsen anzeigen.

Zur Bestätigung, erhitzt man das grau gewordene Kupferblech in einer kleinen Röhre von schwer schmelzbarem Glase im Wasserstoffstrom, wobei man einen Arsenpiegel erhält, der nach Seite 239 weiter untersucht wird.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Metallisches Arsen verbrennt unter Verbreitung von Knoblauchgeruch. Mit Soda gemengt und auf der Kohle erhitzt, geben alle Arsenverbindungen diesen Geruch.

Sauerstoffverbindungen des Arsens werden in der oberen Reduktionsflamme leicht zu Metall reduziert. Hält man unmittelbar über die Probe eine durch Wasser gekühlte, außen glasierte Porzellanschale, so kondensiert sich der Metalldampf auf derselben, unter Bildung eines braunschwarzen Beschlagens, der, mit Natriumhypochloritlösung be-

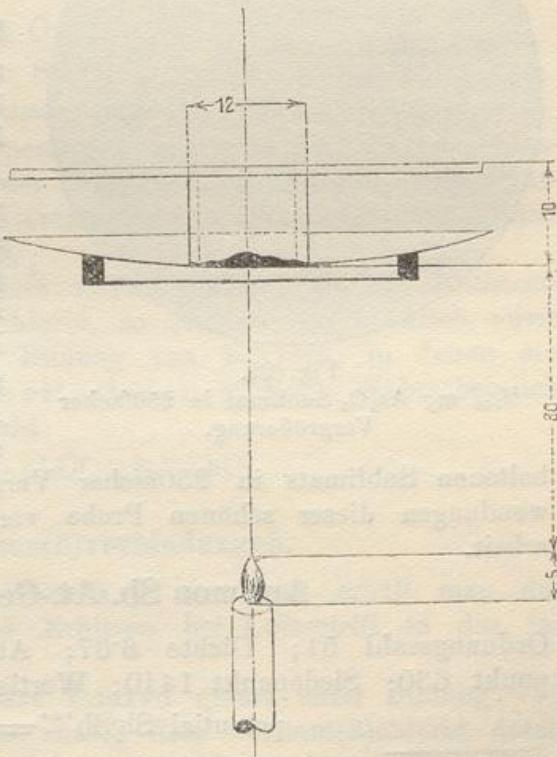
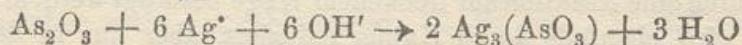


Fig. 25.

tupft, sofort verschwindet,¹⁾ indem das Arsen zu Arsensäure oxydiert wird.

Hält man die Porzellanschale nicht unmittelbar über die Reduktionsflamme, sondern über die obere Oxydationsflamme, so erhält man einen Oxydbeschlag, indem der emporsteigende Arsendampf mit fahler Flamme zu Arsentrioxyd verbrennt und sich an die Schale ansetzt.

Befeuchtet man den Beschlag mit Silbernitratlösung und haucht dann mit Ammoniak an, so entsteht eine eigelbe Färbung $(\text{AsO}_3)\text{Ag}_3$, die auf Zusatz von mehr Ammoniak verschwindet (Unterschied von Antimon):



Das Anhauchen mit Ammoniak dient zur Neutralisation der gebildeten Salpetersäure, welche das Silberarsenit in Lösung hält.

In manchen Fällen leistet die mikrochemische Methode von Hartwich und Toggenburg²⁾ sehr gute Dienste, namentlich, wenn das Arsen als Arsentrioxyd vorhanden ist. Man mischt die

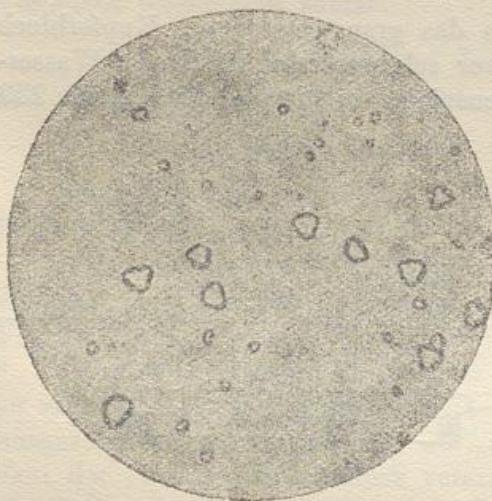


Fig. 26.
 $\frac{1}{100}$ mg As_2O_3 -Sublimat in 250facher Vergrößerung.

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

Antimon Sb. At.-Gew. = 121.8.

Ordnungszahl 51; Dichte 6.67; Atomvolumen 18.3; Schmelzpunkt 630; Siedepunkt 1440; Wertigkeit 3 (4) und 5; Normalpotential $\text{Sb}/\text{Sb}^{++} = \text{ca. } + 0.1$.

¹⁾ Vgl. Seite 238, Fußnote 2.

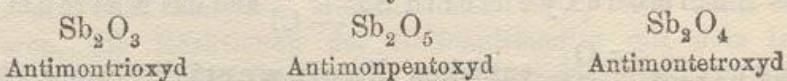
²⁾ Schweiz. Wochenschrift für Chem. u. Pharm. 1909, Nr. 52, S. 1.

Vorkommen. Das Antimon kommt in der Natur selten in gediegenem Zustand vor; in neuerer Zeit fand man jedoch in Australien größere Mengen des Metalls. Die wichtigsten Verbindungen sind, wie beim Arsen, die Schwefelverbindungen. Der Stibnit (Grauspießglanzerz) Sb_2S_3 , rhombisch kristallisierend. Interessant ist die Antimonblende OSb_2S_2 oder Antimonoxy-sulfid, ein Körper, der sich bei der Fällung des Antimons mit H_2S aus wässriger Lösung leicht bildet.

Von Sauerstoffverbindungen sei das dimorphe Antimon-trioxyd genannt, regulär kristallisierend als Senarmontit und rhombisch als Valentinit, dann der Cervantit (Sb_2O_4). Ferner kommt das Antimon in zahlreichen Sulfosalzen vor, von denen das dreibasische Silbersulfoantimonit oder dunkle Rotguldigerz (SbS_3) Ag_3 erwähnt sein möge.

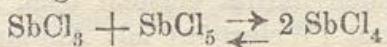
Das Antimon ist ein silberweißes, sprödes Metall. Lösungsmittel für Antimon ist das Königswasser, durch welches es in Chlorid verwandelt wird. Salpetersäure greift Antimon an, unter Bildung von Antimontrioxyd Sb_2O_3 , das von einem Überschuß der Säure weiter zu Pentoxyd Sb_2O_5 oxydiert wird, das in der konzentrierten Säure etwas löslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure wird das Antimon in der Hitze ausschließlich als $Sb(3)$ sulfat gelöst.

Das Antimon bildet drei Oxyde:



Das Antimontri- und -pentoxyd zeigen amphoteren Charakter. Beim Trioxyd wiegt der basische Charakter vor, beim Pentoxyd der saure Charakter. Das Tetroxyd kann als Antimonylantimonat aufgefaßt werden: $(SbO_3)SbO$.

Mischt man äquimolekulare salzaure Lösungen von Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid, so reagiert das Gemisch unter Dunkelfärbung, wie bei der Bildung von Körpern, in denen ein Element in zwei Wertigkeitsstufen vorliegt. Wahrscheinlich besteht folgendes Gleichgewicht:

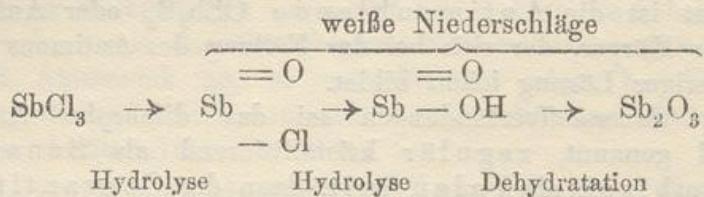


A. Antimon(3)verbindungen.

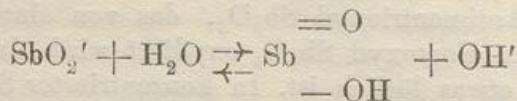
Durch Verbrennen des Metalls an der Luft erhält man das Trioxyd, das durch stärkeres Erhitzen bei Luftpzutritt in das indifferenten Sb_2O_4 übergeht.

Durch Salzsäure wird das Trioxyd gelöst unter Bildung von Antimontrichlorid $SbCl_3$, das analog dem Wismut(3)chlorid durch Wasser hydrolysiert wird, unter Abscheidung des weißen Oxychlorids $SbOCl$.

Durch weitere Hydrolyse geht das Oxychlorid leicht in metantimonige Säure HSbO_2 über, die ihrerseits schon in der wässerigen Lösung, langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen durch Wasserabspaltung in das weiße Trioxyd übergeht:



Die weißen Niederschläge lösen sich in verdünnter Alkalilauge unter Bildung von Salzen der metantimonigen Säure, den Metantimoniten, welche in wässriger Lösung die SbO_2' -Ionen bilden. Auch die Antimonite werden durch Wasser leicht hydrolysiert:

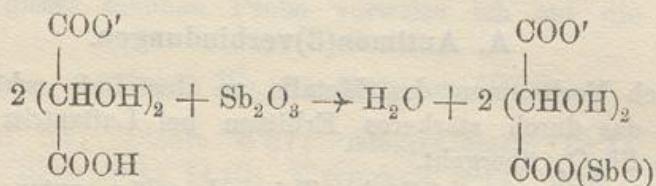


Das Antimonoxychlorid $\text{Sb} \begin{matrix} = \text{O} \\ - \text{Cl} \end{matrix}$ und das Natriummetantimonit $\text{Sb} \begin{matrix} = \text{O} \\ - \text{ONa} \end{matrix}$ enthalten die einwertige Gruppe $\text{Sb} \begin{matrix} = \text{O} \\ / \end{matrix}$, die man als Antimonylgruppe bezeichnet.

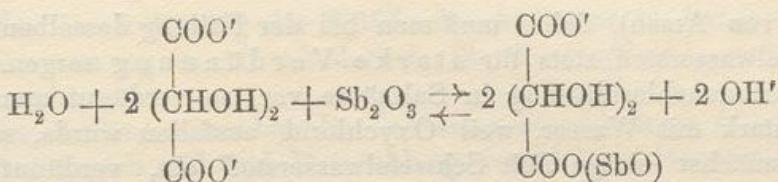
In den Salzen des dreiwertigen Antimons tritt dieselbe häufig auf.

Weit beständiger gegen Hydrolyse als die Antimon(3)salze der Mineralsäuren sind Antimonylverbindungen von organischen Oxsäuren. Besonders wichtig ist das Kaliumantimonyltartrat. Mit Laugen scheidet es erst bei $p_{\text{H}} = \text{ca. } 8$ antimonge Säure ab, mit Salzsäure wird erst bei $p_{\text{H}} = \text{ca. } 3$ Antimonylchlorid gefällt.

Das Kaliumantimonyltartrat entsteht beim Kochen einer Lösung von Kaliumhydrotartrat (Weinstein) mit Antimontrioxyd:



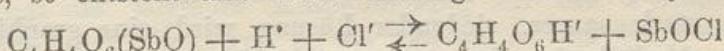
Beim Kochen von Antimontrioxyd mit einer Lösung von Seignettesalz ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), wird solange Antimontrioxyd gelöst, bis die Lösung phenolphtaleinalkalisch ist:



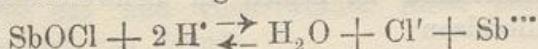
Dadurch ist bewiesen, daß das Antimonyl komplex an die Weinsäure gebunden ist.

100 g Wasser lösen bei 21° C 7·94 g Kaliumantimonyltartrat (Brechweinstein¹⁾).

Versetzt man eine wässrige Lösung von Brechweinstein mit Salzsäure, so entsteht eine weiße Fällung von Antimonylchlorid:



die durch mehr Säure leicht gelöst:



und durch Zusatz von mehr Wasser von neuem gefällt wird etc.

Salpetersäure fällt aus dem Brechweinstein die antimonige Säure, weil die zuerst entstehende Antimonylverbindung sofort durch Wasser zersetzt wird.

Wir wollen der Einfachheit halber die Reaktionen von Antimoniten mit dem Ion des Metantimonits SbO_2' wie beim Arsenit formulieren, die Reaktionen der Sulfoantimonite mit dem Ion des Orthosalzes SbS_3''' , die Reaktionen der Oxysulfoantimonite mit dem

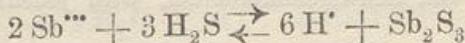
Ion des Metasalzes $\text{Sb}-\overset{\text{O}}{\text{S}}'$. Außerdem existieren wohl auch noch die Ionen SbS_2' , $\text{Sb}_2\text{S}_5'''$ und $\text{Sb}_4\text{S}_7''$, denen eine Reihe von gut kristallisierenden Salzen entsprechen.

Reaktionen der Antimon(3)verbindungen.

1. Wasser fällt zuerst basisches Salz, das durch mehr Wasser in Oxyd übergeführt wird.

2. Natronlauge, Ammoniak und Alkalikarbonate fallen amorphe Oxydhydrate.

3. Schwefelwasserstoff fällt aus nicht zu sauren Lösungen einen flockigen, orangeroten Niederschlag von Antimontrisulfid:



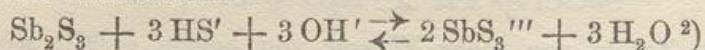
Wie in der Gleichung angedeutet, ist das Antimontrisulfid in Salzsäure löslich, in konzentrierter Säure (1 : 1) sehr leicht (Unter-

¹⁾ Brechweinstein kristallisiert aus wässriger Lösung mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}(\text{SbO}) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

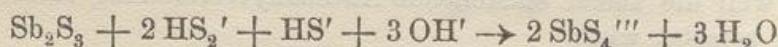
schied von Arsen), daher muß man bei der Fällung desselben durch Schwefelwasserstoff stets für starke Verdünnung sorgen. Liegt eine Antimonchloridlösung in Salzsäure vor, so verdünnt man nicht sofort stark mit Wasser, weil Oxychlorid ausfallen würde, sondern leitet zunächst einige Zeit Schwefelwasserstoff ein, verdünnt dann mit Wasser und leitet noch bis zur Sättigung ein. Wenn man nicht so verfährt, so trübt sich oft beim Filtrieren von Antimonsulfid, welches in zu saurer Lösung erzeugt wurde, das vollkommen klare Filtrat beim Zusammentreffen mit Wasser (feuchtes Becherglas). Ein erneutes Filtrieren führt zu dem gleichen Resultat. In einem solchen Falle muß man stark mit Wasser verdünnen und dann filtrieren.

Aus stark saurer, siedender Lösung wird eine graphitfarbene, kristalline Modifikation des Antimon(3)sulfids gefällt.¹⁾

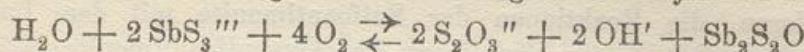
Das Antimontrisulfid ist löslich in Schwefelammonium, unter Bildung von Sulfosalzen:



Bei Anwendung von gelbem Schwefelammonium entstehen Ammoniumsalze der Orthothioantimonsäure:



Durch längeres Kochen des Ammoniumsulfoantimonits an der Luft scheidet sich häufig das stark rot gefärbte Oxysulfid aus:

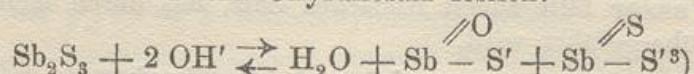


Durch Kochen von Antimonchlorid mit Natriumthiosulfat erhält man ebenfalls das Oxysulfid:



das sich beim Erwärmen mit Schwefelammonium wieder zu Sulfosalz löst.

Auch in Kali- oder Natronlauge ist das Antimonsulfid unter Bildung von Sulfosalz und Oxysulfosalz löslich:



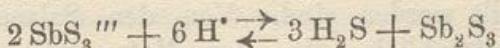
¹⁾ Vortmann und Metzel, Z. anal. Ch. 44, 526 (1905).

²⁾ Dieses Triammoniumsulfosalz ist nicht isoliert worden; man kennt nur das Monometallsalz $\text{Sb} = \overset{\text{S}}{\underset{\text{SNH}_4}{\text{S}}}$ in festem Zustand. In Lösung, besonders bei Gegenwart von viel Schwefelammonium, wird jedenfalls das Ion SbS_3''' vorhanden sein.

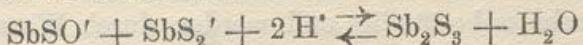
³⁾ Häufig findet man die Angabe, daß beim Lösen von Sb_2S_3 in Kalilauge ein Gemisch von Sulfo- und Oxysalz entsteht. Dies kann kaum richtig sein, denn die Alkaliantimonite werden leicht durch Wasser in Kalilauge und Oxyhydrat gespalten und das letztere scheidet sich aus. Obige Lösung kann sehr stark mit Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben, folglich enthält sie kein Antimonit.

Für die Auflösung der Sulfide des Antimons in Lauge ist eine Alkalität von p_H ca. 10 erforderlich, für die Oxydulfide und Oxyde etwas mehr.

Durch Säuren werden die Sulfosalze zersetzt unter Abscheidung von Antimontrisulfid und Entwicklung von Schwefelwasserstoff:



Die Lösung des Sulfids in Kalilauge scheidet ebenfalls auf Säurezusatz wieder Sulfid aus:



4. Zink fällt aus Antimonverbindungen metallisches Antimon. Man bringt die salzaure Antimonlösung auf ein Platinblech und taucht ein Stück Zinkblech in die Lösung, so daß das Platin gleichzeitig berührt wird. Das Antimon scheidet sich am Platin mit schwarzer Farbe aus und verschwindet nicht beim Entfernen des Zinks (Unterschied von Zinn).

Auch Zinn und Eisen scheiden aus salzauren Antimonlösungen leicht metallisches Antimon ab.

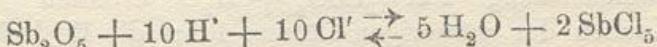
5. Jodkalium setzt mit Antimontrioxydverbindungen in salzsaurer Lösung kein Jod in Freiheit (Unterschied von Antimonpentoxyd).

6. Jodlösung wird von einer schwach alkalischen Brechweinsteinlösung unter Reduktion zu Jodion entfärbt.

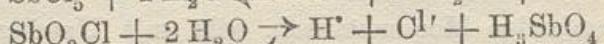
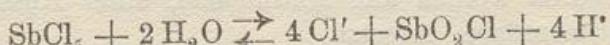
B. Antimon(5)verbindungen.

Das Antimonpentoxyd Sb_2O_5 entsteht als gelbes Pulver durch Oxydation von Antimon mit konzentrierter Salpetersäure und schwaches Glühen des Reaktionsprodukts (Antmonsäure). Bei starkem Glühen verliert es Sauerstoff und geht in das sehr beständige Antimonylantimonat Sb_2O_4 über.

In konzentrierter kalter Salzsäure löst sich das Pentoxyd unter Bildung des Pentachlorids:

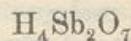
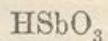
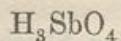


Versetzt man diese Lösung mit Wasser, so entsteht zunächst eine weiße Fällung von Antimonoxychlorid SbO_2Cl , das durch mehr Wasser in der Hitze leicht in Antmonsäure übergeht:



Weinsäure verhindert die Fällung des Pentachlorids durch Wasser, weil das Oxychlorid, wie das SbOCl (Seite 249), in Weinsäure löslich ist.

Das Antimonpentoxyd ist ein Säureanhydrid, von dem sich, wie vom Phosphorpentoxyd, drei Säuren ableiten,



Orthoantimonsäure Metaantimonsäure Pyroantimonsäure die alle dargestellt worden sind. Von den Salzen dieser Säuren kennt man hauptsächlich die der Meta- und Pyrosäure. Die Trimetallsalze der Orthosäure sind nicht bekannt, wohl aber das Monometallsalz. Alle Antimonate, als Salze der sehr schwachen Antimonsäuren, sind sehr unbeständig und werden durch Wasser sehr leicht hydrolytisch gespalten.

Schmilzt man Antimonpentoxyd mit viel Kaliumhydroxyd, so erhält man eine Schmelze, welche jedenfalls das Trimetallsalz der Orthoantimonsäure enthält. Löst man die Schmelze in wenig Wasser und lässt kristallisieren, so bilden sich warzenförmige, zerfließliche Kristalle von Kaliumpyroantimonat $K_4Sb_2O_7$.

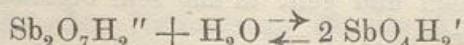
Das zuerst entstandene Orthosalz ist durch das Wasser wie folgt zersetzt worden:



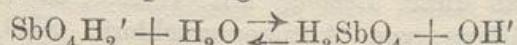
Da die Pyroantimonsäure eine ganz schwache Säure ist, hydrolysiert das zerfließliche Kaliumsalz $K_4Sb_2O_7$ schon beim Lösen in kaltem Wasser zu $K_2H_2Sb_2O_7$ ¹⁾, welches ein körniges, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver darstellt. In Wasser von 40° bis 50° löst es sich reichlich auf und wir benützen diese Lösung zur Prüfung auf Natrium.



Kocht man das körnige Kaliumsalz anhaltend mit viel Wasser, so nimmt es allmählich Wasser auf und geht in das leicht lösliche Monometallsalz der Orthoantimonsäure über:



das beim Verdampfen der Lösung als gummiartige Masse von der Zusammensetzung $2 KH_2SbO_4 + H_2O$ erhalten wird, durch längeres Kochen der wässrigen Lösung führt die Hydrolyse schließlich zur Bildung weißer pulveriger Antimonsäure:



Durch Säuren werden alle Antimonate, unter Abscheidung von amorpher Antimonsäure, zersetzt.

Das gummiartige Monometallsalz gibt mit Natriumsalzen eine amorphe Fällung, die erst allmählich kristallinisch wird, während das pyroantimonsaure Kalium sofort die kristallinische Fällung gibt.

¹⁾ Das körnige Salz hat die Zusammensetzung $K_2H_2Sb_2O_7 + 6 H_2O$.

Zur Bereitung eines empfindlichen Reagens auf Natrium verfährt man wie folgt:

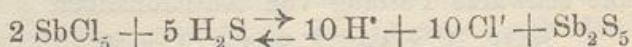
Man versetzt das käufliche Kaliumantimonat, das oft stark mit Antimonit verunreinigt ist, mit konzentrierter Salpetersäure und kocht, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, gießt die Säure ab, wäscht die ungelöste, schwere, pulverige Antimonsäure durch Dekantation mit Wasser und kocht mit doppelt normaler Kalilauge mehrere Minuten. So erhält man das saure, körnige Kaliumsalz ganz rein. Man kühl ab, schüttelt¹⁾ und filtriert. Das erhaltene Filtrat reagiert sofort mit einem Tropfen irgend einer normalen Natriumsalzlösung.

Reaktionen der Antimon(5)verbindungen auf nassem Wege.

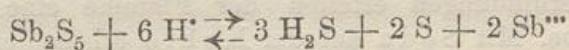
Man verwende eine Lösung des gereinigten Kaliumantimonats in Salzsäure.

Wir wollen der Einfachheit halber die Reaktionen der Antimonsäure in mäßig alkalischer Lösung mit dem Ion $H_2Sb_2O_7^{'''}$ formulieren, die Reaktionen der Sulfoantimonate mit dem Ion $SbS_4^{''''}$ und die Reaktionen der Oxysulfoantimonate mit dem Ion $SbO_2S_2^{''''}$.

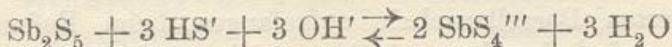
1. Schwefelwasserstoff fällt aus mäßig sauren Lösungen orangefarbenes Pentasulfid:



Das Antimonpentasulfid ist in starker Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Bildung von Trichlorid und Abscheidung von Schwefel löslich:

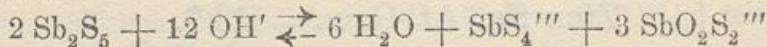


Ferner löst es sich wie das Trisulfid bei einer Alkalität von p_H ca. 11 in Schwefelalkalien und in Alkalien, nicht aber in Ammonkarbonat. Bei der Behandlung mit Schwefelalkalien entstehen Sulfosalze:

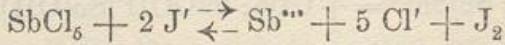


die durch Säuren unter Abscheidung des Pentasulfids und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Alkalien lösen das Pentasulfid unter Bildung von Sulfosalz und Oxysulfosalz:



2. Jodwasserstoff reduziert Antimonpentoxydverbindungen in saurer Lösung zu Antimontrioxydverbindungen unter Abscheidung von Jod:



¹⁾ Kaliumpyroantimonat bildet leicht übersättigte Lösungen.

(Unterschied von Antimontrioxyd). Vgl. B. 1915, S. 2068; ferner Ch. Ztg. Rep. 1916, S. 54.

3. Naszierender Wasserstoff. Behandelt man eine verdünnte Lösung einer Antimonverbindung, sei es Tri- oder Pentoxydverbindung, mit naszierendem Wasserstoff, so erhält man Antimonwasserstoff neben metallischem Antimon.

Entwickelt man den Antimonwasserstoff in dem Marshschen Apparat (vgl. Seite 237) und leitet das Gas durch eine glühende Röhre, so entsteht, wie beim Arsenwasserstoff, ein Spiegel von metallischem Antimon. Da aber der Antimonwasserstoff weit unbeständiger ist als die entsprechende Arsenverbindung, so findet die Zersetzung bei viel niedrigerer Temperatur statt; man erhält zum Teil vor der Glühstelle einen Antimonspiegel (Unterschied von Arsen).

Zündet man den aus dem Marshschen Apparat entweichenden Antimonwasserstoff an, so verbrennt er mit fahl grüner Farbe zu Wasser und Antimontrioxyd. Hält man einen glatten Porzellantiegeldeckel unmittelbar über die Ausströmungsöffnung, so bildet sich auf dem Deckel ein metallisch glänzender Antimonsleck, der beim Betupfen mit Natriumhypochloritlösung nicht verschwindet (Unterschied von Arsen, vgl. S. 238).

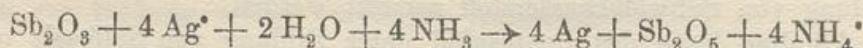
Läßt man Antimonwasserstoff auf Silbernitratlösung¹⁾ einwirken, so entsteht eine schwarze Fällung von Antimonsilber.



Reaktionen des Antimons auf trockenem Wege.

Antimonverbindungen erteilen der Flamme eine fahle, grünlich weiße Farbe. Mit Soda auf der Kohle erhitzt, erhält man ein sprödes Metallkorn, umgeben von einem weißen Beschlag.

Sauerstoffverbindungen des Antimons werden, in der oberen Reduktionsflamme erhitzt, zu Metall reduziert, das sich verflüchtigt und in der oberen Flamme zu Trioxyd verbrennt, das auf einer außen glasierten Porzellanschale aufgefangen, beim Befeuchten mit Silbernitrat und Anhauchen mit Ammoniak geschwärzt wird, infolge der Ausscheidung von metallischem Silber:



Zinn Sn. At.-Gew. = 118·7.

Ordnungszahl 50; Dichte 7·28; Atomvolumen 16·3; Schmelzpunkt 231·8°; Siedepunkt 2275°; Wertigkeit 2 und 4; Normalpotential $\text{Sn}/\text{Sn}'' = -0·10$; $\text{Sn}/\text{Sn}''' = +0·05$; $\text{SnOOH}'/\text{Sn}(\text{OH})_6'' = \text{ca. } -0·85$.

¹⁾ Festes Silbernitrat wird durch SbH_3 zuerst gelb, dann schwarz gefärbt, genau wie durch Arsenwasserstoff (s. S. 243).

Vorkommen. Das Zinn kommt nicht gediegen, sondern fast ausschließlich als Dioxyd (Sn_2O_4) vor, und zwar als Zinnstein (Cassiterit), tetragonal kristallisierend, isomorph dem Rutil (Ti_2O_4), dem Zirkon (SiO_4ZrO_2) und dem Polianit (Mn_2O_4).

Das Zinn ist ein silberweißes Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur duktil ist. Bei sehr niedriger Temperatur und bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt ist es dagegen so spröde, daß es pulverisiert werden kann. Will man daher pulveriges Zinn darstellen, so erhitzt man es in einer Porzellanschale bis zum Schmelzen, entfernt die Flamme und röhrt rasch mit einem Pistill um. Bei ca. 200°C wird es spröde und liefert ein feines Pulver.

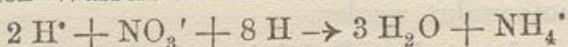
Das Zinn löst sich in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung zu zweiwertigem Stannochlorid, SnCl_2 .

Auf Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure, die rasch zu schwammigem Metall reduziert wird, geht die Auflösung viel schneller vonstatten, weil sich der Wasserstoff leichter am Platin entwickelt (verminderte Überspannung).

Salpetersäure von der Dichte 1·2—1·3 führt das Zinn in weiße unlösliche Metazinnsäure (H_2SnO_3)_n über.

Kalte verdünnte Salpetersäure löst das Metall langsam ohne Gasentwicklung auf, unter Bildung von Ammonium- und Stannonitrat.

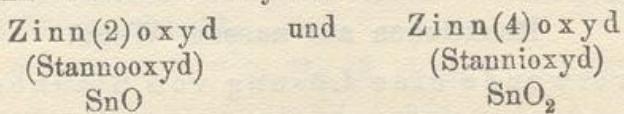
Das Ammonium entsteht in der Lösung durch die Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs auf das Nitration:



In heißer konzentrierter Schwefelsäure geht das Zinn vierwertig in Lösung, wobei die Schwefelsäure von dem freiwerdenden Wasserstoff zu Schwefeldioxyd reduziert wird:



Das Zinn bildet zwei Oxyde:



Beide lösen sich sowohl in Säuren, wie in Laugen, sie zeigen also amphoteren Charakter. Beim Lösen in Säuren bilden sich aus dem Zinn(2)oxyd die Stannoionen Sn^{II} . Vom Zinn(4)oxyd, das selbst in Säuren unlöslich ist [löslich ist das Hydrat $\text{Sn}(\text{OH})_4$] leiten sich die Stannionen Sn^{***} ab.

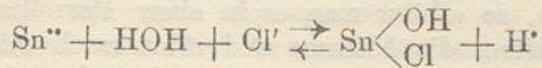
In verdünnten Laugen lösen sich Stannosalze unter Bildung von einwertigen Stanniten, die ein dem Zinkat analoges Anion geben:

$\text{Sn}^{\text{II}}-\text{O}^-$. Die Stannosalze lösen sich in Laugen zu den zweiwertigen Stannaten, die ein den Platinaten analoges Anion bilden: $\text{Sn}(\text{OH}_6)^{\text{II}}$.

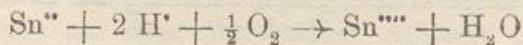
A. Stannosalze.

Das Zinn(2)oxyd ist, je nach der Darstellung, ein olivengrünes bis schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft rasch in weißes Zinn(4)oxyd übergeht.

Das Dihydrat des Zinn(2)chlorids: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das sogenannte Zinnsalz, ist das wichtigste Stannosalz des Handels. Die wässrige Lösung wird einerseits leicht hydrolysiert unter Abscheidung von basischem Salz nach:



Andererseits wird sie leicht durch den Luftsauerstoff zu Stannosalz oxydiert:



Um daher eine Stannochloridlösung (Zinnchlorürlösung) wirksam zu erhalten, versetzt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, um die Bildung des basischen Salzes zu verhüten, und mit metallischem Zinn, um das stets sich bildende Stannichlorid in Stannochlorid zu verwandeln.

Eine solche Lösung nimmt beständig an Stärke zu, da das metallische Zinn von derselben aufgenommen wird.

Will man ihre Konzentration unverändert erhalten, was nur für quantitative Zwecke nötig ist, so muß die salzaure Lösung unter Luftabschluß aufbewahrt werden.

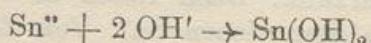
Zu einem sehr starken Reduktionsmittel werden Zinn(2)salze in alkalischer Lösung, worin das zweiwertige Zinn als Stannition $\text{Sn}^{''}/\text{OH}$

$\text{Sn}-\text{O}'$ und das vierwertige Zinn als Stannation $\text{Sn}(\text{OH})_6^{''''}$ vorhanden sind. Siehe die Normalpotentiale.

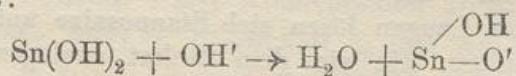
Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Stannochlorid.

1. Alkalihydroxyde erzeugen eine weiße, gallertartige Fällung von Stannohydroxyd:

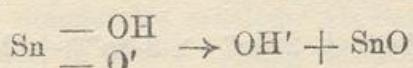


die leicht im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist, unter Bildung des Stannitions:

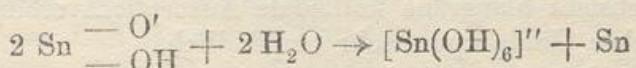


Das Hydroxyd löst sich aber auch, infolge seines amphoteren Charakters, leicht in Chlorwasserstoffsäure.

Aus verdünntem Kalihydroxyd scheidet sich nach längerem Stehen, rascher beim Erhitzen, braunschwarzes bis schwarzes Stannooxyd ab:



Aus ganz konzentrierten Laugen scheidet fast nur schwarzes metallisches Zinn aus:



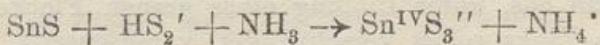
2. Ammoniak und Alkalikarbonate fällen weißes Hydroxyd, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels.

3. Schwefelwasserstoff erzeugt in nicht zu saurer Lösung eine braune Fällung von Stannosulfid:

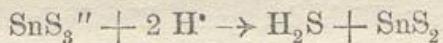


leicht löslich in starker Salzsäure; daher fällt bei Anwesenheit von viel Salzsäure kein Stannosulfid. Verdünnt man aber die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung stark mit Wasser, so fällt es vollständig aus.

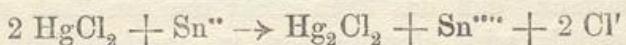
In Ammoniak und Ammonkarbonat ist das Stannosulfid unlöslich (Unterschied von Arsen), ebenso in farblosem Schwefelammonium (Unterschied von Arsen und Antimon), dagegen leicht löslich in gelbem Schwefelammonium¹⁾, unter Bildung von Ammoniumsulfostannat.



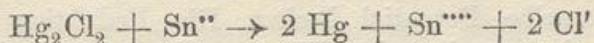
Säuert man diese Lösung mit irgend einer Säure an, so fällt gelbes Stannisulfid aus:



4. Mercurichlorid erzeugt in Stannosalzlösungen eine weiße Fällung von Mercurochlorid:



Ist aber das Zinnchlorür im Überschuß vorhanden, so wird das Mercurochlorid zu grauem Metall reduziert:



¹⁾ Als charakteristisches Ion für:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ schreiben wir HS' wegen der vollständigen Hydrolyse der ersten Stufe;
 Na_2S " " $\text{HS}' + \text{OH}'$ in schwach alkalischer Lösung;
 Na_2S " " S'' in stark alkalischer Lösung.

Analog für die Alkalidisulfide:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ schreiben wir HS_2' ;
 Na_2S_2 " " $\text{HS}_2' + \text{OH}'$ in schwach alkalischer Lösung;
 Na_2S_2 " " S_2'' in stark alkalischer Lösung.

5. Goldchlorid. Versetzt man eine verdünnte, schwach saure Aurichloridlösung mit einer Spur von Zinnchlorür, so bildet sich fein verteiltes metallisches Gold:



Das gebildete Zinnchlorid wird durch Hydrolyse weitgehend in kolloidale Zinnsäure übergeführt, die mit dem Gold eine purpurrote, in der Durchsicht blaugrüne kolloidale Adsorptionsverbindung bildet, Cassiuscher Goldpurpur, sehr empfindlich.

Nach mehrtagigem Stehen setzt sich der Purpur als dunkel violettrottes Pulver. Wäscht man den Niederschlag durch Dekantation mit reinem Wasser und gibt dann zu der Suspension wenig konzentrierten Ammoniak, so löst sich der Purpur wieder klar auf. Der Cassiusche Purpur ist ein Beispiel eines reversibeln Kolloids.¹⁾

Analoge, rotbraun gefärbte Purpure werden mit Silber- und mit Platinsalzen erhalten.²⁾

6. Metallisches Zink scheidet aus Stanno- wie aus Stannsalzlösungen das Zinn als schwammiges Metall aus, das am Zink haften bleibt.

Am besten operiert man wie folgt: Man bringt einige Tropfen der zu prüfenden nicht zu sauren Lösung auf ein Stück Platinblech und taucht ein Stück blankes Zinkblech hinein, aber so, daß es die Platinunterlage berührt. Es scheidet sich so das Zinn teils am Zink³⁾, teils am Platin aus, unter Bildung eines grauen Fleckes, der beim Entfernen des Zinks sofort verschwindet, vorausgesetzt, daß die Lösung noch sauer ist (Unterschied von Antimon). Läßt man das Zink so lange einwirken, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, so verschwindet selbstverständlich der graue Zinnfleck nicht. Fügt man aber einige Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu, so beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung und der Fleck verschwindet rasch.

Der Umstand, daß das Zinn nicht nur am Zink sondern auch am Platin gefällt wird, demonstriert in anschaulicher Weise, daß die Reduktion ein elektrochemischer Vorgang ist. Das Platin bildet mit dem darauf ruhenden Zink eine Elektrode, die überall an ihrer Oberfläche dasselbe Potential besitzt. Die Reduktion erfolgt durch Vermittelung des naszierenden Wasserstoffs am schnellsten. Da woderselbe in größter Konzentration zur Verfügung steht, erscheint das metallische Zinn in größter Menge.

¹⁾ Vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie.

²⁾ L. Wöhler, Koll.-Zeitschr. 7, 243 (1910).

³⁾ Bei schwach saurer Lösung scheidet sich das Zinn hauptsächlich am Zink ab, bei stark saurer Lösung jedoch, wie sie bei der Analyse meist vorliegt, am Platin.

B. Stannisalze.

Die Stannisalze (Zinn[4]salze) werden leicht durch Oxydation der entsprechenden Stannosalze erhalten. Als Salze eines vierwertigen Kations sind sie nur in saurer Lösung beständig und werden sehr leicht hydrolytisch gespalten.

Das wasserfreie Zinn(4)chlorid entsteht bei der Einwirkung eines raschen Stromes von Chlorgas auf metallisches Zinn. Es stellt eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, dar, die bei 120° siedet und den Strom nicht leitet. Es fehlt somit dem SnCl_4 der Salzcharakter, es verhält sich vielmehr wie ein Säurechlorid.

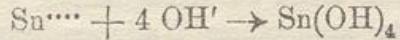
Bei Zugabe von wenig Wasser erstarrt das SnCl_4 unter Bildung von kristallinischen Hydraten, deren Lösung nun den Strom leitet. Der Bildung des Elektrolyten geht hier sehr deutlich die Bildung von Salzhydraten voraus. Das mit 5 H_2O kristallisierende Salz ist ein wichtiges Handelssalz. Es wird in der Färberei als Beize verwendet.

Nicht nur dem Hydroxylion gegenüber betätigt das Zinn(4)ion zwei Nebenvalenzen, sondern auch gegenüber den Halogenionen. Während mit den Hydroxylionen in starken Laugen Stannationen $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ gebildet werden, so entstehen mit Fluorion die analogen Fluorstannate mit dem Anion SnF_6^{2-} und in konzentrierter Chloridlösung die Chlorostannate mit dem Anion SnCl_6^{2-} ,¹⁾ das dem Platination PtCl_6^{2-} entspricht. Während das Chloroplatinat aber sehr beständig ist, wird das Chlorostannat leicht durch Hydrolyse zu Clorion und Zinn(4)ion abgebaut.

In der Analyse wird oft von der Bildung dieser Komplexe Gebrauch gemacht, um das Antimon neben Zinn mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Das schön kristallisierende Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ wird in der Färberei unter dem Namen Pinksalz als Beize verwendet.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Alkalihydroxyd fällt aus Stannisalzlösungen gallertiges Hydroxyd:



leicht löslich in Salzsäure. Der lufttrockene Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Sn}(\text{OH})_4$ verliert über Schwefelsäure 1 Mol Wasser. Das resultierende $\text{SnO}(\text{OH})_2$,²⁾ ist in Salzsäure viel schwerer löslich als das ursprüngliche $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

Das primär gebildete Zinn(4)hydrat, welches durch seine leichte

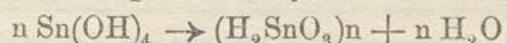
¹⁾ Seubert, B. B. 20 (1887), S. 703. Ferner: Bellucci und Parravano, Z. f. anorg. Ch. 45 (1905), S. 156.

²⁾ Bellucci u. Parravano, Z. f. anorg. Ch. 45 (1905), S. 156.

Löslichkeit in Säuren und Basen charakterisiert ist, wird auch **a-Zinnsäure** genannt, zur Unterscheidung von wasserärmeren schwerlöslichen Modifikationen des primären Hydrats, die man unter dem Namen **b-Zinnsäure** zusammenfaßt.

Bildung und Verhalten der b-Zinnsäure (Metazinnsäure).

Das primäre Zinn(4)hydrat verliert nicht nur beim Trocknen, sondern auch schon beim Verweilen in der Lösung, rascher beim Kochen einen Teil seines Hydratwassers, und zwar derart, daß eine Polymerisation der primären Hydratmoleküle erfolgt:



Als Bindeglied zwischen den einzelnen Primärteilchen wird man sich Sauerstoffbrücken vorzustellen haben.

Dieser Vorgang der Wasserabgabe eines Oxyhydrates, wobei schwerer lösliche, polymere Hydrate gebildet werden, ist bei den höherwertigen Kationen, zumal wenn sie amphoteren Charakter besitzen, ganz allgemein, so z. B. bei den Hydroxyden von Aluminium, Platin und Silicium.

Die unlösliche b-Zinnsäure stellt ein Hydrogel dar. Durch Adsorption von Ionen können die großen und daher schwer löslichen Teilchen der m-Zinnsäure so weit positiv oder negativ elektrisch aufgeladen werden, daß sie sich unter dem Einfluß der abstoßenden elektrischen Kräfte, die von den adsorbierten Ionen ausgehen, in kleine Primärteilchen zerrissen werden, die nun in der Lösung lebhafte Brownsche Bewegung annehmen, m. a. W. als **Hydrosol** kolloidal gelöst erscheinen. Diese Art der Auflösung eines Hydrogels durch Ionenadsorption bezeichnet man als **Peptisation**. Die Menge der Ionen, die für die Peptisation eines Hydrogels erforderlich ist, bleibt jeweils weit unter derjenigen Menge, die nötig wäre, um mit den Kationen des Hydroxyds in stöchiometrischen Verhältnissen zu reagieren.

Für die kolloid gelösten Teilchen charakteristisch ist der Grad ihrer elektrischen Aufladung. Wird diese durch Verminderung der adsorbierten Ionenschicht verkleinert, so verliert dadurch das Hydrosol seine Beständigkeit und neigt zur Koagulation.

Die Oxyhydrate amphoterer Kationen lassen sich sowohl positiv als negativ aufladen, je nachdem man sie z. B. mit Säuren oder Laugen behandelt.

Bildung von Metazinnsäure aus Zinn und Salpetersäure

Durch Oxydation von metallischem Zinn mit reiner Salpetersäure von der Dichte 1·3 bildet sich zunächst Stanninitrat, das beim Kochen mit Wasser vollständig hydrolysiert in Salpetersäure und unlösliche weiße Metazinnsäure.

1. Peptisation mit Salzsäure. Behandelt man feuchte oder lufttrockene Zinnsäure mit wenig konz. Salzsäure, so werden Chlorionen von dem Niederschlag adsorbiert in wechselndem Betrag, ohne daß dadurch der Niederschlag in der Salzsäure löslich wird. Übergießt man aber nun den Niederschlag mit reinem Wasser, so erhält man meistens eine fast klare kolloidale Auflösung der Zinnsäure, die sich oft mehrere Monate haltbar erweist. Wenn ein Gel durch Behandlung mit irgend einem Reagens so beeinflußt wird, daß es in einem indifferenten Suspensionsmittel (im obigen Fall Wasser) kolloidal löslich wird, so bezeichnet man diese Art der Auflösung nach Graham als Peptisation.

Bemerkung: Wenn im Gange der Analyse die Metazinnsäure mit salzsäurehaltiger Salpetersäure gefällt wird, so daß ein chlorhaltiger Niederschlag entsteht, so wird derselbe nachher beim Waschen mit Wasser zum Teil kolloidal gelöst und geht durchs Filter.

Die Peptisation der Metazinnsäure gelingt auch mit verdünnter Salzsäure und noch verschiedenen anderen Säuren mehr oder weniger weitgehend. Dies hängt von der Bildungsgeschichte der Zinnsäure, aber auch von der Peptisationsdauer ab.

2. Peptisation mit Kalilauge. Behandeln mit wenig starker Kalilauge und nachheriges Auffüllen mit reinem Wasser bewirkt ebenfalls Peptisation der Zinnsäure.

3. Fällung der kolloidalen Zinnsäure. Fügt man zu dem nach 2. erzeugten Zinnsäuresol von neuem Lauge hinzu, so tritt, sicher nach einigem Warten, wieder Trübung ein. Ebenso wird die Zinnsäure aus der saueren, nach 1. erzeugten Lösung durch Lauge und Ammoniak gefällt. Weinsäure verhindert diese Fällung nicht, wie das der Fall wäre, wenn es sich um die chemische Bildung eines Hydroxyds handeln würde.

Aus der saueren, nach 1. erzeugten Lösung wird die Zinnsäure aber auch durch überschüssige Säure ausgeflockt. Sehr wirksam ist die Fällung auch durch Kalium- und Natriumsulfat. Nach W. Mecklenburg¹⁾ vermag anwesendes $\text{Sn}(\text{OH})_4$ die Fällung merklich zu hemmen, indem die α -Zinnsäure als Schutzkolloid wirkt.

4. Adsorption von Phosphorsäure. Frischgefallte Zinnsäure adsorbiert die Phosphorsäure aus einer salpetersauren Lösung mit großer Begierde. Davon kann man im Gang der Analyse Gebrauch machen, um die Phosphorsäure zu entfernen. Die Menge adsorbierter Phosphorsäure ist nicht durch die absolute Menge des Zinnsäuregels bestimmt, sondern durch dessen adsorbierende Oberfläche bestimmt. Diese wächst mit dem Dispersitätsgrad des Gels. Je nach Umständen benötigt ein Molekül Phosphorsäure 7—13 Atome Zinn zur quantitativen Adsorption.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 74, 207 (1912).

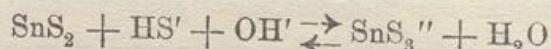
5. Umwandlung in a-Zinnsäure. Durch längeres Kochen von b-Zinnsäure mit konzentrierter Säure oder Kalilauge geht diese allmählich in a-Zinnsäure über.

6. Stannochlorid erzeugt in kolloidaler Zinnsäure eine Gelbfärbung.

7. Schwefelwasserstoff fällt aus nicht zu sauren Lösungen, von Stannichlorid, wie auch von b-Zinnsäure gelbes Disulfid SnS_2 .¹⁾

Das Zinndisulfid ist in Salzsäure löslich, daher erzeugt Schwefelwasserstoff in stark chlorwasserstoffhaltigen Lösungen keine Fällung. Verdünnt man aber die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung stark mit Wasser, so scheidet sich das Sulfid aus.

Das gelbe Zinnsulfid ist ein Sulfosäureanhydrid und liefert daher mit Schwefelalkalien Sulfosalze, die in Wasser löslich sind:



Für die Bildung des Sulfostannats ist ein p_{H} von 10—11 erforderlich. Das Zinnsulfid kann daher aus dem Sulfosalz schon durch Kohlensäure wieder gefällt werden.

In Ammoniak und Ammonkarbonat ist das Sulfid unlöslich (Unterschied von Arsen). Durch konzentrierte Salpetersäure wird es leicht zu b-Zinnsäure oxydiert; durch Rösten an der Luft kann es ohne Verlust an Zinn in Zinndioxyd verwandelt werden.

Das auf trockenem Wege gewonnene Disulfid, das Musivgold, wird durch kochende Salpetersäure nicht angegriffen und löst sich auch nicht in Schwefelalkalien. Durch Königswasser wird es unter Abscheidung von Schwefel in Stannichlorid verwandelt. Am besten aber bringt man es durch Aufschließen mit Soda und Schwefel in Lösung.

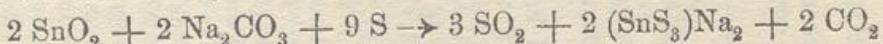
8. Mercurichlorid erzeugt in Stannosalzlösungen keine Fällung.

Das in der Natur vorkommende Dioxyd und das stark geäugtigte Oxyd sind in keiner Säure löslich. Zur Lösung verwendet man folgende Methoden:

- a) Aufschließen mit Soda und Schwefel,
- b) " " Ätzkali oder Ätnatron,
- c) " " Cyankalium,
- d) Reduktion mit Wasserstoff bei Glühhitze.

¹⁾ Aus b-Stanniverbindungen fällt Schwefelwasserstoff nur sehr langsam das SnS_2 aus und dann größtenteils in der hydrosolen Form; durch Zusatz von Salzen wird es koaguliert und scheidet sich dann flockig aus, stets mit b-Zinnsäure vermischt. Vgl. Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. XXVIII, S. 140 (1901). Behandelt man eine Stannychloridlösung mit H_2S und erhitzt in einer Druckflasche im Wasserbade, so scheidet sich das Zinn sehr rasch als grüngelb gefärbtes Sulfid ab.

a) Das Aufschließen mit Soda und Schwefel. Man bringt die trockene Substanz in einen kleinen Porzellantiegel, mengt mit der sechsfachen Menge eines Gemisches von gleichen Teilen kalzinerter Soda und Schwefel, bedeckt und erhitzt über kleiner Flamme, bis der überschüssige Schwefel abdestilliert und verbrannt ist. (Die Operation dauert etwa 20 Minuten.) Nach dem Erhitzen lässt man erkalten, behandelt die Schmelze mit warmem Wasser und filtriert wenn nötig:



Waren Eisen, Blei, Kupfer oder überhaupt Metalle, deren Sulfide Sulfobasen sind, zugegen, so bleiben diese beim Behandeln mit Wasser ungelöst und werden durch Filtration vom Zinn getrennt.

b) Das Aufschließen mit Natriumhydroxyd. Man schmilzt in einem Silbertiegel, den man in einen Porzellantiegel stellt, um ihn vor der schädlichen Wirkung der Flammengase zu schützen, etwas Ätzatron, bis das Wasser vertrieben ist (die Masse ruhig schmilzt), lässt etwas erkalten, fügt die feingepulverte Substanz hinzu und erhitzt von neuem bis zur klaren Auflösung. Nach dem Erkalten löst man in Wasser.



Durch Natriumkarbonat oder Kaliumkarbonat wird das SnO_2 nicht vollständig aufgeschlossen.

c) Das Aufschließen mit Cyankalium. Man schmilzt etwas Cyankalium in einem Porzellantiegel, fügt das Pulver hinzu und schmilzt, bis das ausgeschiedene Zinn zu einem Regulus zusammenfließt.



Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser, filtriert das Zinn ab, walzt es zu dünnem Blech aus und löst dann in konzentrierter Salzsäure.

d) Reduktion im Wasserstoffstrom. Man bringt die Substanz in ein Porzellanschiffchen, führt dieses in eine beiderseits offene Röhre von schwer schmelzbarem Glase, leitet in der Kälte bis zur völligen Entfernung der Luft einen trockenen Wasserstoffstrom durch und erhitzt auf helle Rotglut, bis kein Wasser mehr abgegeben wird.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda, besser mit Cyankalium, auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, erhält man meist nur kleine, weiße, duktile Körner, die sich beim Entfernen der Flamme sofort mit einer weißen Oxydschicht bedecken. Man beobachtet sie, während die Flamme auf die Schmelze spielt. Bringt man die Schmelze in einen Achat-

Trennung der Sulfosäuren von den Sulfobasen und voneinander.
 Es seien sämtliche Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe als frisch gefallte Sulfide vorhanden. Man bringt den gewaschenen Niederschlag in eine Porzellanschale, übergießt mit gelbem¹⁾ Schwefelammonium, erwärmt gelinde während kurzer Zeit unter beständigem Umrühren und filtriert:

Rückstand kann enthalten:
 HgS—PbS—Bi₂S₃—CuS—CdS
 Die Verarbeitung dieses Rückstandes geschieht nach Tabelle V, S. 224.

Lösung AsS ₄ "', SbS ₄ "', Sns ₃ "'	* Lösung enthaltend Sb Cl ₃ + Sn Cl ₄
<p>Man verdünnt die Lösung stark mit Wasser und fügt Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu (Prüfen mit Lacknuspapier), kocht, läßt die ausgefällten Sulfide sich absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, filtriert und wäscht den Rückstand. Zur Trennung von Arsen-, Antimon- und Zimtsulfid wendet man eine der nachstehenden Methoden an.</p> <p>1. Man kocht den Rückstand, bestehend aus den drei Sulfiden, welche im meist stark mit Schwefel verunreinigt sind, mit starker Salzsäure (1:1) bis zum Aufören der Schwefelwasserstoffentwicklung (Prüfen mit Bleipapier) und filtriert.</p>	<p>Man dampft die Lösung auf ein kleines Volum ein, bringt einige Tropfen derselben auf ein Platinblech und legt ein Stück blankes Zinkblech in die Flüssigkeit, so aber, daß es das Platin berührt. Nach einigen Sekunden entfernt man das Zink und beobachtet, ob ein in Salzsäure unlösliches schwarzer Flecken entstanden ist. Ein solcher zeigt Antimon an. Nun läßt man das Zink wiederum einwirken, bis die Wasserstoffentwicklung fast ganz aufhort, spült sorgfältig, ohne den Kontakt des Platins mit dem Zink zu lösen, mit destill. Wasser ab, entfernt das Zink, indem man etwa anhaftendes Zinn an das Platinblech anstreift, löst in einem Tropfen konz. Salzsäure, bringt die Salzsäurelösung in ein sehr kleines Reagenzglas (Glührohr) und fügt einen Tropfen Merkurichloridlösung hinzu. Eine weiße eventuell graue Fällung zeigt Zinn an.</p>

Rückstand
 bestehend aus As₂S₃ + S, behandelt man mit rauch. Salpetersäure in einem bedeckten Becherglas, kocht bis alles gelöst ist und keine braunen Dämpfe mehr entweichen, verdampft dann, auf ein kleines Volumen, fügt Ammoniak im Überschuß hinzu, versetzt mit Magnesiumchlorid oder Magnesiumulfat und röhrt kräftig um. Bei Anwesenheit von viel Arsen wird sofort eine weiße, kristallische Fällung von MgNH₄AsO₄ + 6aq entstehen. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Arsen bildet sich der Niederschlag erst nach langerem Stehen. Wenn nach 12stündigem Stehen keine Fällung entsteht, so ist kein Arsen zugegen.

2. Man erwärmt das Gemenge der 3 Sulfide, das immer Schwefel enthält, mit einer Lösung von Ammonkarbonat und filtriert:

Rückstand	Lösung
Sb ₂ S ₃ — SnS ₃ — Schwefel. Man löst in konz. Salzsäure und verfährt wie sub 1 bei *	enthaltend As ₂ S ₃ (NH ₄) ₃ + AsSO ₃ (NH ₄) ₃ Man säuert mit Salzsäure an, wobei gelbes Arsen- sulfid ausfällt, welches die Anwesenheit des Arsens anzeigen. Um Arsen noch sicherer zu kon- statieren, führt man das Sulfid in Arsensäure über mittels ranchender Salpetersäure, wie sub 1 ange- geben und erzeugt den Magnesiumammoniumarseniat- Niederschlag. Die Überführung des Arsenulfids in Arsensäure läßt sich, statt mit rauh. HNO ₃ , noch besser durch Lösen derselben in ammoniakalischem Wasserstoff- peroxyd bewerkstelligen. Aus dieser Lösung fällt Magnesiumchlorid oder auch Magnesiumsulfat MgNH ₄ AsO ₄ + 6 aq.

— Zur Sicherheit prüft man noch den Magnesium-
niederschlag auf trockenem Wege, durch Erzeugen
des Oxydbeschlages auf der Porzellanschale (siehe
Seite 246) und durch Prüfen desselben mit Silber-
nitrat und Ammoniak.

Ein gelber Anflug zeigt Arsen an.

*) Man wendet gelbes Ammonsulfid an, weil das eventuell vorhandene SnS in farblosem Ammonsulfid nicht löslich ist. Es löst sich nur
in gelbem Ammonsulfid (siehe Zinn, S. 257).

mörser, fügt Wasser hinzu und zerdrückt mit dem Pistill, so erhält man leicht kleine Blättchen von Zinn, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Salpetersäure von Silber und Blei, und durch ihre Löslichkeit in konzentrierter HCl von Silber unterscheiden.

Diese Reaktion läßt sich weit eleganter und sicherer am Kohlen-sodastäbchen ausführen. Spuren von Zinn färben die durch Kupfer schwach blaugefärbte Boraxperle in der Reduktionsflamme rubinrot (durchsichtig). Sehr empfindliche Reaktion.

Die Trennung der Sulfosäuren von den Sulfo-basen und voneinander siehe Tabelle VI, Seite 264.

Gold Au. At.-Gew. = 197·2.

Ordnungszahl 49; Dichte 19·22; Atomvolumen 10·24; Schmelzpunkt 1063°; Siedepunkt 2610°; Wertigkeit 1 und 3; Normalpotential $\text{Au}/\text{Au}^{\cdot} = 1\cdot5$; $\text{Au}/\text{Au}^{\cdot\cdot} = 1\cdot3$.

Vorkommen: Das Gold findet sich gediegen in feiner Verteilung auf Quarzgängen, manchmal deutlich regulär kristallisiert, gewöhnlich in Mengen von wenigen Grammen pro Tonne Gestein; dann auch im Sand von Flüssen als Seifen- oder Waschgold. Auch im Fluß- und Meerwasser sind Spuren von Gold vorhanden, die jedoch in älteren Angaben wohl meist zu hoch angegeben sind. Im Rheinwasser sind kürzlich von Haber und Jaenicke $3 \cdot 10^{-3}$ mg Gold im Kubikmeter festgestellt worden.¹⁾

Häufig enthalten Pyrite und andere Metallsulfide kleine Mengen von Gold. Als Tellurid kommt das Gold vor im Schifterz $(\text{Au}, \text{Ag})_2 \text{Te}$ und im Blättererz $(\text{Pb}, \text{Au})_2(\text{TeSSb})_3$.

Das kompakte, metallische Gold ist gelb und schmilzt als typisches Edelmetall beim Erhitzen ohne jede Oxydation. Es sind daher etwa in einer SalzsSchmelze selbst die kleinsten Goldtröpfchen schon in der Glühhitze an ihrem Glanz erkennbar. Gold ist eines der duktilsten Metalle und läßt sich zu Blättchen von 10^{-4} mm ausschlagen, die das Licht mit blaugrüner Farbe durchschimmern lassen, im auffallenden Licht aber noch die unveränderte Farbe des Goldes zeigen.

Für die technische Verwendung wird das Gold durch Legierung mit Silber oder Kupfer oder beiden gehärtet, wobei die Zuschläge so bemessen werden, daß die Legierung im Gebrauch noch keine dunklen Anlauffarben bekommt. Bei den technischen Au-Ag-Cu-Legierungen zeigt sich eine ziemlich deutliche Resistenzgrenze bei ca. 10 Karat²⁾, oberhalb welcher die Legierungen im Gebrauch blank bleiben. Um indessen der Legierung alles unedle Metall mit kochender

¹⁾ Z. anorg. Ch. 147, 156 (1925).

²⁾ 10 Karat = $10 \cdot 100 / 24 = 41\cdot7\%$.

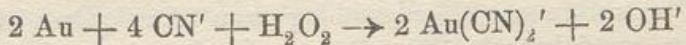
Salpetersäure rasch entziehen zu können, muß der Goldgehalt unter 25% bleiben. Durch Legierung des Goldes mit Silber ändert sich die Farbe von gelb über grüngelb nach weiß, durch die Legierung mit Kupfer über rötlichgelb nach rot. Durch Legierung mit Nickel wird die Farbe schon bei Zugabe von 10% platinfarbig. Diese Legierung wird selbst von Königswasser nur langsam gelöst, läuft auch an der Luft nicht an und wird daher in der Bijouterie als Platinersatz verwendet.

Sehr leicht legiert sich das Gold mit Quecksilber. Beim sorgfältigen Erhitzen des gebildeten Amalgams verdampft das Quecksilber und hinterläßt das Gold in schwammiger Form.

Lösungsmittel für das Gold ist das Königswasser, welches auch das kompakte Metall langsam löst unter Bildung von Gold(3)chlorwasserstoffsäure HAuCl_4 , die beim Eindampfen in roten Kristallen erhalten wird. Sowohl das AuCl_3 wie auch die HAuCl_4 lösen sich in Äther¹⁾.

Auch in Brom- und Chlorwasser löst sich das Gold leicht unter Bildung der entsprechenden Gold(3)halogenwasserstoffsäuren HAuX_4 . Der Angriff erfolgt besonders lebhaft, wenn die Halogene am Gold anodisch entwickelt werden.²⁾

Sehr leicht löst sich das Gold in einem Gemisch von Kaliumcyanid und Wasserstoffperoxyd:



Auf diese Weise kann ein Goldniederschlag sehr bequem von einer Platinelektrode quantitativ heruntergelöst werden.

Das Gold löst sich auch schon in Cyankalium bei Zutritt von Luftsauerstoff (Prozeß der technischen Cyanlaugerei zur Goldgewinnung).

Das Gold bildet zwei Oxyde³⁾:

Aurooxyd



Aurioxyd



Beide Oxyde sind sehr zersetzblich und dissoziieren schon bei schwachem Erhitzen vollständig in Metall und Sauerstoff. Andererseits kann ein blander Golddraht in einem Strom von Ozon zu einer Sauerstoffelektrode formiert werden.

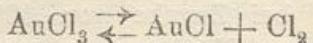
¹⁾ Vgl. F. Mylius, Z. anorg. Ch. 70, 211 (1911). Siehe daselbst auch die Löslichkeit anderer Metallchloride in Äther.

²⁾ Auch in starker Salzsäure löst sich das Gold besonders in der Hitze, wenn reduzierbare Salze wie FeCl_3 und CuSO_4 zugegen sind. Vgl. McCann ghey, Am. Soc. 31, 1261 (1909). Auch beim Kochen in konzentrierter Salpetersäure löst sich das Gold beträchtlich. Vgl. F. D. Dewy, Am. Soc. 32, 318 (1910).

³⁾ Das unbeständige AuO , dessen Ionen Au^{++} sich sehr rasch umsetzen nach $2 \text{Au}^{++} \rightarrow \text{Au}^{+++} + \text{Au}^+$, spielt für den Analytiker keine Rolle und ist daher hier nicht weiter berücksichtigt.

Nicht viel beständiger als die Oxyde des Goldes sind die Chloride und Bromide.

Das gelbe Trichlorid geht schon beim gelinden Erhitzen (auf 185°) in das gelblichweiße Aurochlorid über



das bei weiterem Erhitzen sehr bald in Chlor und freies Metall dissociert. In Wasser ist das Aurochlorid, dem Silberchlorid entsprechend, unlöslich. Beim Kochen (allmählich auch in der Kälte) zerfällt Aurion in Auriion und Metall, ein Vorgang, der in salzsaurer Lösung durch die Bildung der Aurichlorwasserstoffsäure sehr begünstigt wird:

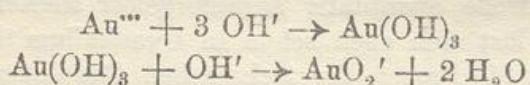


Da beim Auflösen des Goldes in oxydierenden Lösungsmitteln stets Gold(3)salze erhalten werden, haben nur diese analytische Bedeutung.

Reaktionen der Gold(3)verbindungen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Gold(3)chlorwasserstoffsäure $\text{H}[\text{AuCl}_4]^1$.

1. Alkalihydroxyd. Setzt man zu einer konzentrierten Goldchloridlösung tropfenweise Kaliumhydroxyd hinzu, so entsteht ein voluminöser rotbrauner Niederschlag von Aurihydroxyd Au(OH)_3 , der genau aussieht wie Eisenhydroxyd. In einem Überschuß der Lauge löst sich das Goldhydroxyd unter Bildung von Kaliumaurat.



Säuert man die hellgelbe Lösung des Aurats mit Salpetersäure sorgfältig an, so fällt rotbraune Goldsäure AuO_2H , die in der überschüssigen Salpetersäure löslich ist, beim Verdünnen der Lösung und Kochen aber wieder teilweise ausfällt.

2. Ammoniumhydroxyd fällt aus Goldchloridlösungen je nach den Fällungsbedingungen, Gemische von gelb bis braunen Goldamid- und -imid-Chloriden aus. Mit einem Überschuß von Ammoniak erhält man das sog. Knallgold, das ein Gemisch aus folgenden beiden Körpern ist: Sesquiamminaurioxyd = $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ und Diamido-imidodiaurichlorid = $\text{Cl}(\text{NH}_2)\text{Au} \cdot \text{NH} \cdot \text{Au}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, welches nach dem Trocknen

¹⁾ Die folgenden Reaktionen sind der Einfachheit halber mit dem Auriion formuliert, obwohl das Ion in wässriger Chloridlösung nur in sehr kleiner Menge vorhanden sein kann. Mit den überschüssigen Chloridionen in der Lösung bildet es fast vollständig den Chloridkomplex AuCl_4' . Dies erklärt auch die auffallende Tatsache, daß viele Fällungen, die mit dreiwertigen Schwermetallionen auftreten, mit Aurichlorid ausbleiben. Vgl. das analoge Verhalten des Chloroplatinats; vgl. S. 275.

durch Schlag oder leichtes Erwärmen explodiert. Aus stark ammonchloridhaltigen Lösungen fällt das einheitliche, nicht explosive Diamidogoldchlorid $(\text{NH}_3)_2\text{AuCl}$ aus¹⁾. Durch Behandlung der obigen Körper mit wässrigem Ammoniak entsteht unter bestimmten Bedingungen das einheitliche Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$, das durch Trocknen in das entsprechende Oxyd übergeht: $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. (Durch Erhitzen mit Wasser wird aus dem Sesquiamminaurihydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NH}_3$ das explosivere Monoamminaurioxyd $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ gewonnen, durch trockenes Erhitzen hingegen das ebenfalls explosive Diammin-triauro-oxyd $3/2\text{AuO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$).

Näheres über die Stickstoffverbindungen des Goldes siehe:
E. Weitz, Ann. I. c.

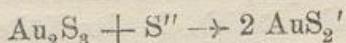
3. Schwefelwasserstoff fällt aus salzsauern Gold(3)chloridlösungen zunächst schwarzes Aurisulfid:



Allmählich zersetzt sich der Niederschlag. Es scheidet sich metallisches Gold aus, während eine entsprechende Menge Schwefelion zu Sulfation oxydiert wird.

Überschüssige Goldlösung begünstigt diese korrelative Oxydation und Reduktion. Durch Zusatz von Salzsäure wird sie gehemmt, weil dadurch das Goldpotential nach unedleren Werten verschoben wird.

Verdünntes Natriumsulfid löst das Aurisulfid, solange die Lösung eine Acidität von nicht mehr als $\text{H}^+ = 10^{-11}$ besitzt, unter Bildung einer braunen, bei starker Verdünnung farblosen Lösung nach der Gleichung:



4. Kaliumjodid erzeugt eine graugrüne Fällung, die sich im überschüssigen Kaliumjodid löst unter Jodausscheidung und Bildung von AuJ_2' und AuJ_4' .

5. Kaliumcyanid bildet das farblose Komplexion $\text{Au}(\text{CN})_4'$. In diesem Komplex ist das Cyanion durch Halogenionen ersetzbar.

Mit Auosalzen entsteht der entsprechende Komplex des einwertigen Goldes $\text{Au}(\text{C}_\text{N})_2'$.

6. Reduktionen. Die Salze des Goldes zeichnen sich gegenüber den Salzen der Platinmetalle durch ihre besonders leichte Reduzierbarkeit aus.

a) Ferrosalze fallen in saurer oder alkalischer Lösung alles Gold als braunes Pulver (Unterschied von Platin).



¹⁾ Vgl. E. Weitz, Ann. 410, 117 (1915).

²⁾ Vgl. A. Gutbier und E. Dürrwächter, Z. anorg. Ch. 121, 262 (1922).

b) Schweflige Säure reduziert saure Goldchloridlösungen zu Metall. In neutraler Lösung werden Sulfitkomplexe des einwertigen Goldes gebildet, die aber beim Ansäuern zerfallen unter Bildung von Metall und Sulfat.

c) Natriumhypophosphit fällt beim Kochen in schwach saurer Lösung metallisches Gold. Die Reaktion ist noch deutlich sichtbar in einer n/5000 Goldlösung.

d) Titanochlorid fällt in sauren Lösungen beim Kochen grauschwarzes Metall.

e) Zinnchlorür reduziert Goldlösungen leicht zu Metall.



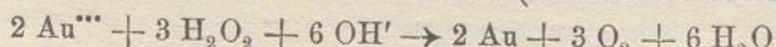
Der hiebei entstehende Niederschlag hat, je nach den Versuchsbedingungen, ein ganz verschiedenes Aussehen. Spielt sich die Reaktion in konzentrierter, stark salzsaurer Lösung ab, so besteht der Niederschlag aus reinem Gold und besitzt die charakteristische braune bis schwarzbraune Farbe des feinzerteilten Goldes. Verläuft dagegen die Reaktion in stark verdünnter, schwach saurer Lösung, so erhält man rosa- bis purpurfarbene Niederschläge (Cassius-scher Goldpurpur), die eine Adsorptionsverbindung von kolloidalem Gold und Zinnhydrat darstellen.¹⁾ In der stark verdünnten Lösung wird das nach obiger Gleichung gebildete Stannichlorid hydrolytisch in Chlorwasserstoff und kolloidales Zinnhydrat gespalten, welch letzteres mit kolloidalem Gold in Form einer Adsorptionsverbindung ausfällt.

Der ausgeflockte Goldpurpur ist in Ammoniak und ganz verdünnter Kalilauge mit roter Farbe löslich. In der Kälte sind diese Lösungen lange vollkommen klar haltbar und können sogar ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden; bei weitgehender Konzentration scheidet sich ein Teil des Purpurs flockig aus, ist aber in Ammoniak wieder löslich durch Peptisation, siehe S. 260.

Die Zinnchlorürreaktion ist sehr empfindlich; sind 3 mg Gold in 100 ccm Flüssigkeit gelöst, so tritt die Braufärbung deutlich auf; ist weniger Gold vorhanden, so tritt nur Gelbfärbung auf.

Noch empfindlicher sind die beiden folgenden Goldproben, nach welchen $\frac{3}{10}$ mg Gold in 100 ccm Flüssigkeit gelöst noch deutlich nachgewiesen werden, wenn man 10 ccm dieser Lösung ($= \frac{3}{100}$ mg Au) zur Reaktion verwendet.

f) Wasserstoffperoxyd²⁾ in alkalischer Lösung fällt das Gold augenblicklich als feinzerteiltes Metall aus (Unterschied von Platin):



¹⁾ Zsigmondy, Ann. d. Ch. u. Ph. 301 (1898), S. 365 und A. Huber, Phys. Zeitschr., S. 47 (1924).

²⁾ Vanino und Seemann, B. B. 1899, S. 1968.

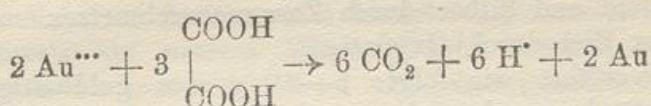
Bei auffallendem Lichte erscheint das gefällte Metall braun, bei durchgehendem Lichte aber blaugrün gefärbt.

$\frac{3}{100}$ mg Gold in 10 ccm Flüssigkeit geben noch eine rötliche Färbung mit bläulichem Schimmer.

Auch aus saurer Lösung fällt Wasserstoffperoxyd alles Gold quantitativ, nur dauert die Fällung sehr lange.¹⁾

g) Ameisensäure reduziert Goldchloridlösungen in saurer und alkalischer Lösung zu Metall.

h) Oxalsäure fällt aus Goldchloridlösungen alles Gold als braunes Pulver (Unterschied von Platin); durch ultraviolette Strahlen wird diese Reaktion beschleunigt.



i) Formaldehyd reduziert das Gold auch zu Metall, das aber nicht ausfällt, sondern als Kolloid gelöst bleibt. Je nach der Teilchengröße zeigt das Kolloid in der Durchsicht verschiedene Farben. Bei zunehmender Teilchengröße findet ein stetiger Übergang der Farbe der Lösung vom Gelb der molekulär dispersen Lösung über Rot nach Violett statt. Es ist eine allgemeine Erscheinung, daß die Färbung einer Kolloidlösung bei Vergrößerung der Teilchen nach der kurzwelligen Seite des Spektrums verschoben wird. (Farbe-Dispersionsregel von Wo. Ostwald.)

k) Metallisches Zink reduziert alle Goldsalze rasch zu Metall.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Goldverbindungen geben mit Soda am Kohlensodastäbchen geschmolzen ein duktiles gelbes Korn, das sich in Königswasser löst. Durch diese Reduktion zu Metall und Beobachtung des Kernes unter dem Mikroskop lassen sich die kleinsten Spuren Gold nachweisen. V. Goldschmidt²⁾ hat darauf hingewiesen, daß man von kleinen Goldkügelchen die Menge mit bemerkenswerter Genauigkeit berechnen kann aus dem Durchmesser der Kügelchen, den man mit einem Okularmikrometer mißt.

Nachweis von geringen Mengen Gold in Platinlegierungen.

Man löst 0·5 g des fein ausgewalzten oder ausgehämmerten Metalls in Königswasser, verdampft im Wasserbade fast zur Trockene, versetzt mit wenig Wasser, filtriert wenn nötig, fügt Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu, hierauf einige Kubikzentimeter

¹⁾ L. Rössler, Z. f. analyt. Ch. (1910), S. 733.

²⁾ Z. anal. Ch. 16, 439, 449 (1877); ibid. 17, 142 (1878).

3%iges H_2O_2 und kocht. Da die Platinlegierungen oft kleine Mengen Kupfer enthalten, so fällt dasselbe als Hydroxyd, das beim Kochen dunkelbraun wird, neben Gold aus. In allen Fällen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht zuerst mit Wasser, hierauf mit heißer verdünnter Salzsäure, wobei das Kupferoxyd¹⁾ in Lösung geht, während das Gold als dunkelbraunes Pulver zurückbleibt. Nun wäscht man mit Wasser aus, trocknet, verascht das Filter in der Platinspirale und schmilzt die Asche mit Soda am Kohlensodastäbchen, wobei das Gold als gelbes duktile Korn erhalten wird.

Handelt es sich um den Nachweis von sehr kleinen Mengen Goldes, wie sie in vielen Kupfermünzen vorkommen, so extrahiert man das Gold und Silber durch Zusammenschmelzen mit Blei und entfernt das Blei durch Oxydation.

Man verfährt wie folgt: 5—10 g des goldhaltigen Kupfers (unter Umständen noch mehr) werden mit ca. 120 g reinen Bleies auf einer flachen Schale von feuerfestem Stein (Ansiedescherben) in einer Muffel bei Luftzutritt geschmolzen. Hierbei oxydiert sich das Kupfer und ein Teil des Bleies zu Oxyd, das sich mit der Kiesel säure der Schale verbindet, unter Bildung einer leicht schmelzbaren Schlacke, welche schließlich das nicht oxydierte Blei, worin das Gold und Silber gelöst sind, bedeckt. Man nennt diese Operation das „Ansieden“ der Probe. Ist dieser Punkt erreicht, so gießt man die geschmolzene Masse in die, in einem Eisenblech befindliche, halbkugelförmige Vertiefung, die man vorher mit Kreide bestrichen hat.²⁾ Sobald die Masse erkaltet ist, entschlackt man den Bleiregulus durch Hämmern auf einem Amboß und wägt ihn. Nun bringt man denselben auf eine „Kupelle“ (ein flaches Tiegelchen von Knochenasche) von demselben Gewichte wie der Regulus oder noch etwas schwerer und erhitzt wiederum bei Luftzutritt in der Muffel. Das Blei schmilzt, oxydiert sich, und das gebildete Bleioxyd schmilzt und sickert in die poröse Kupelle ein, während ein Korn von Silber und Gold auf der Kupelle zurückbleibt, das nach dem Aushämmern zu Blech mit Salpetersäure behandelt wird, wobei das Silber sich löst und das Gold, meistens als braunes Pulver, zurückbleibt. Man filtriert, trocknet und schmilzt, wie oben angegeben, am Kohlensodastäbchen. Enthält die durch Kupellation erhaltene Goldsilberlegierung auf einen Teil Gold drei Teile Silber, so bleibt bei der Scheidung mit Salpetersäure das

¹⁾ Außer Kupfer enthalten Platinlegierungen oft Eisen und Nickel. Die durch $NaOH$ entstehenden Hydroxyde dieser Metalle werden bei der Behandlung mit HCl entfernt.

²⁾ Das Bestreichen des Eisens mit Kreide verhindert, daß das ausgegossene Blei am Eisen kleben bleibt. Noch besser ist es, das Eisen mit einer äußerst dünnen Wachsschicht zu versehen.

Gold als papierdünne, zusammenhängende braune Masse zurück, die nach dem Glühen hart wird und die charakteristische gelbe Farbe annimmt. War das Verhältnis des Silbers zum Gold größer als 3 : 1, so ist die Trennung mittels Salpetersäure vollständig und das Gold bleibt als Pulver zurück. War aber in der Legierung weniger als 3 Silber zu 1 Gold, so ist die Trennung mit Salpetersäure unvollkommen, das behandelte Blättchen sieht alsdann meist gelb aus und enthält noch Silber. In diesem Falle setzt man noch Silber zu und kupelliert mit 1 g Blei, worauf die Scheidung vollständig wird.

Um kleine Mengen Goldes in Erzen nachzuweisen, verfährt man ähnlich.

Ist man nicht im Besitze eines Muffelofens, so muß der mühsamere Nachweis auf nassem Wege gewählt werden. Um z. B. Gold in Pyriten nachzuweisen, röstet man eine größere Menge des Erzes an der Luft, bis aller Schwefel abgebrannt ist, übergießt mit Bromwasser und läßt im Dunkeln 12 Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit filtriert man die Lösung, welche nunmehr alles Gold als Auribromid enthält, kocht, um das überschüssige Brom zu verbrennen, versetzt mit Eisenvitriol und etwas Schwefelsäure, kocht nochmals und filtriert durch ein kleines Filter, das nach dem Waschen und Trocknen verascht und am Kohlensodastäbchen geschmolzen wird. Nach der soeben geschilderten Methode können weniger als 0·1 mg Au mit Sicherheit nachgewiesen werden, bei mikroanalytischer Arbeitsweise noch weniger als 0·001 mg Au. Durch mikroskopische Messung der Körner lassen sich diese winzigen Goldmengen auch noch quantitativ bestimmen.¹⁾

Fußend auf dieser Methode, ist von F. Haber und Jaenicke²⁾ eine Mikrobestimmung von Gold in Wasser beschrieben worden. Das Gold wird zunächst durch eine Bleisulfidfällung niedergerissen und so gesammelt. Hierauf wird der erhaltene Niederschlag auf einer Mikrokupelle in der Gebläseflamme kupelliert. Nach dem Rundschmelzen des erhaltenen Goldkernes in einer Boraxperle wird dasselbe unter dem Mikroskop ausgemessen. Für Einzelheiten der Arbeitsweise muß auf das Original verwiesen werden.

Über die wichtige Bestimmung von Spuren Gold in Quecksilber hat Haber³⁾ eingehende Untersuchungen ausgeführt.

Platin Pt. At.-Gew. = 195·2

Ordnungszahl 78; Dichte. 21,44; Atomvolumen 9,12; Schmelzpunkt 1764°; Wertigkeit: 2, (3), 4, (6); Normalpotential Pt/PtCl₆" = ca. 0,3 Volt.

¹⁾ Vgl. V. Goldschmidt l. c.

²⁾ Z. anorg. Ch. 147, 156 (1925). Vgl. hiezu auch H. Koch, Dissert. E. T. H. Zürich (1918).

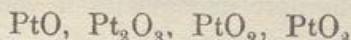
³⁾ Verl. Naturwissenschaften 14, 410 (1926).

Vorkommen. Als Metall in den Platinseifen des Urals und Columbien (Südamerika). Nach L. Duparc¹⁾ ist das Muttergestein des Platins im Ural der Dunit, ein basisches Gestein der Peridotfamilie. In Transvaal kommt das Platin in Verbindung mit Noriten vor. Die größten Vorkommen von gediegenen Platinmetallen scheinen allgemein mit Vorkommen von basischen Eruptivgesteinen im Zusammenhang zu stehen. In Spuren begleiten die Platinmetalle das natürlich vorkommende Eisen.

Im gediegenen Zustand ist das Platin grauweiß und läßt sich als typisches Edelmetall in Sauerstoff zum Glühen erhitzen, ohne sich zu oxydieren. Mineralsäuren, auch wenn sie durch Sauerstoff abgebende Oxydationsmittel unterstützt werden, lösen das gediegene Metall nicht.²⁾ Durch Kochen in Königswasser wird es dagegen langsam gelöst unter Bildung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Eine Legierung von Platin mit dem mehrfachen Gewicht an Silber löst sich bereits in Salpetersäure. In der entstehenden braunen Lösung ist das Platin wohl zum Teil als kolloidales Metall enthalten. Beim Erhitzen der Legierung mit starker Schwefelsäure bleibt das Platin als schwarzes, leicht filtrierbares Pulver zurück.

Feinverteiltes, frisch gefälltes Platin löst sich bereits in Chlorwasser und sogar in Salzsäure, dem man Wasserstoffsperoxyd zusetzt.

Nach L. Wöhler³⁾ existieren folgende Oxyde des Platins:



PtO wird in größerer Menge beim Überleiten von Sauerstoff über Platinschwamm bei 500°C erhalten; es ist wenig beständig und neigt zum Zerfall in Pt und PtO₂. Pt₂O₃ ist nicht rein erhältlich und soll in den Eigenschaften zwischen den benachbarten Oxyden stehen. Das aus dem Hydrat durch Trocknen gewonnene PtO₂ ist nach G. Lunde⁴⁾ amorph, bei 600° beginnt es in Sauerstoff und Metall zu verfallen. PtO₃ ist nur durch anodische Oxydation in alkalischer Lösung erhältlich.

Entschieden schärfer sind die Existenzgebiete der Halogenide des Platins gegen einander abgegrenzt. Nach L. Wöhler und S. Streicher⁵⁾ lassen sich bei den Chloriden die folgenden Stufen deutlich feststellen:

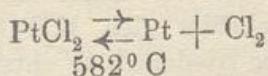
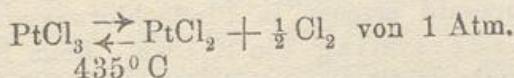
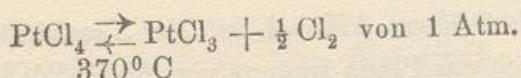
¹⁾ Vgl. L. Duparc und M. N. Tikonowitch, Le Platine et les gîtes platinifères de l'Oural et du monde. Siehe auch G. Lunde Z. anorg. Ch. 161, 1 (1927).

²⁾ Nach dem Betrag des oben angeführten Normalpotentials ist dieses Verhalten überraschend und weist darauf hin, daß die Unlöslichkeit des Metalls infolge von Passivierung durch einen Sauerstoffbelag zu deuten ist.

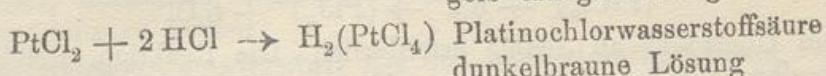
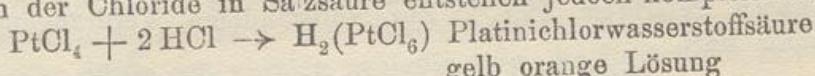
³⁾ Z. anorg. Ch. 40, 423 (1904); Ber. 42, 3964 (1909).

⁴⁾ Z. anorg. Ch. 163, 351 (1927).

⁵⁾ Ber. 46, 1591 (1913).



Danach zeigt sich das Platin sowohl nach dem Verhalten seiner Oxyde wie auch seiner Chloride als ein edles Metall, von dessen Lösungen stark oxydierende Eigenschaften zu erwarten wären. Beim Lösen der Chloride in Salzsäure entstehen jedoch komplexe Säuren

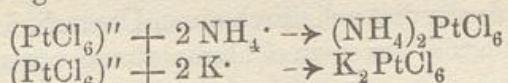


in welchen das Chlor sehr fest (nicht ionogen) gebunden ist. Durch diese Komplexbildung wird nun der positive Charakter des Platins so weit vermindert, daß die Reduktion der Platinsalzlösungen zum Metall nur noch von stark reduzierenden Kationen oder in langsamer Reaktion von typischen organischen Reduktionsmitteln bewirkt wird. Am wichtigsten für die Analyse sind die Reaktionen der Platin(4)salze.

Reaktionen der Platin(4)salze auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 .

1. Ammonium- und Kaliumchlorid erzeugen gelbe, kristallinische Fällungen:



die in Wasser merklich löslich sind. Eine Übersicht über die Löslichkeit gibt folgende Tabelle:

	Gramm in 100 cc	Mol. Konz. der gesättigten Lösg.
K_2PtCl_6	0,852	$1,7 \cdot 10^{-2}$
$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	0,67	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Rb_2PtCl_6	0,028	$4,9 \cdot 10^{-4}$
Cs_2PtCl_6	0,0086	$1,3 \cdot 10^{-4}$

Durch Alkoholzusatz werden die Niederschläge unlöslicher, so sinkt z. B. die Löslichkeit des K_2PtCl_6 in 10%igem Alkohol auf

die Hälfte, in 50%igem Alkohol auf ein Zwanzigstel. Durch diese Reaktion läßt sich das Platin trennen von Au'' , PdCl_4'' und RhCl_6'' .

2. Kaliumbromid erzeugt in Platinchlorwasserstoffsäure zuerst den gelben Niederschlag von K_2PtCl_6 . Beim Kochen mit konzentrierter Kaliumbromidlösung wird das Chlor des Anions durch Brom ersetzt. Beim Abkühlen scheidet sich K_2PtBr_6 als scharlachroter Niederschlag aus. Der Niederschlag entsteht auch, wenn man frischgefalltes Platindioxyhydrat in verdünnter Bromwasserstoffsäure löst und hierauf Kaliumbromid zusetzt.

3. Alkalijodid. Durch Jodion wird das Chlor aus dem Anion der Platinchlorwasserstoffsäure verdrängt unter Bildung von tief rotbraun gefärbtem PtJ_6'' . Zur vollständigen Verdrängung des Chlorions nach:



ist ein Überschuß an Jodion erforderlich. Die Reaktion, welche zur Vollendung meßbare Zeit beansprucht, ist sehr empfindlich¹⁾. In einer molaren Konzentration von 10^{-4} tritt beim Erwärmen innerhalb weniger Minuten noch eine Gelbfärbung auf. Die Reaktion ist am empfindlichsten in schwach mineralsaurer Lösung. Schwefelwasserstoff, Sulfite und Thiosulfate verhindern als Reduktionsmittel die Reaktion, desgleichen Merkurichlorid durch Komplexbildung mit dem Jodion.

4. Alkalicyanid. Cyanion verdrängt bei längerem Kochen das Chlorion aus dem Chloroplatinat, wobei die Lösung entfärbt wird. Cyanion verhindert daher die vorerwähnten Reaktionen.

5. Alkalinitrit. Nitrition verhält sich ähnlich wie Cyanion. Es verdrängt bei längerem Erwärmen das Chlor aus dem Chloroplatinat. Infolge dieser Veränderung des Chlorions aus dem Anion bleiben dann die vorerwähnten Platinreaktionen aus.

6. Alkalihydroxyd. Auch durch einen Überschuß von Hydroxylion läßt sich das Chlorion aus dem Chloroplatinat verdrängen:



Die Bildung des Oxyplatinats bedingt eine Aufhellung der Lösung bis fast zur Farblosigkeit. Bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen der Lösung tritt häufig eine gelblichweiße Trübung ein (partielle hydrolytische Spaltung des Oxyplatinats). Beim Ansäuern der Lösung, am besten mit Essigsäure, wird das Platin vollständig als weißes Tetrahydrat gefällt:



Der Niederschlag verliert, besonders beim Erwärmen, sehr leicht einen Teil seines Hydratwassers. Dabei ändert sich die Farbe des

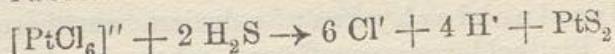
¹⁾ F. Field, Chem. News. 43, 75; Z. anal. Ch. 22, 252 (1883).

Niederschlages über gelb nach braun. Der Niederschlag zeigt typische Alterungerscheinungen: Nur die frisch gefällten, hellen Formen des Hydrats sind in verdünnter Salzsäure leicht löslich, die dunklen Formen lösen sich erst nach längerem Erhitzen in starker Salzsäure. Derartige Alterungerscheinungen sind auch typisch für die Hydrate der übrigen Ptatinmetalle.

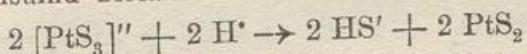
Bemerkungen. Der Ersatz der Chlorions durch Hydroxylion geht beim Chloroplatinat weniger leicht vonstatten als bei den meisten übrigen Platinmetallchloriden.

Die Lösung von $\text{Pt}(\text{OH})_4$ in Säuren, die keine ausgesprochenen Komplexe mit Platinion bilden (z. B. HNO_3 und HClO_4) sind sehr wenig beständig; sie neigen außerordentlich stark zur hydrolytischen Spaltung. Die frisch bereitete Lösung von $\text{Pt}(\text{OH})_4$ in HClO_4 dürfte am ehesten geeignet sein, die Reaktionen des reinen Platin(4)ions zu geben.

7. Schwefelwasserstoff aus der mineralsauren Lösung fällt in der Kälte nur sehr langsam, rasch dagegen in der Hitze dunkelbraunes Platindisulfid:



Das Platinsulfid ist in Mineralsäuren unlöslich, leicht löslich dagegen in Königswasser. In farblosen Alkalisulfiden ist es schwer löslich. Von Alkalipolysulfiden wird es zwar leichter, aber meist nicht vollständig gelöst. Dagegen bildet das Chloroplatinat mit Alkalisulfiden leicht vollständig lösliches Sulfosalz, das beim Neutralisieren der Lösung, noch ehe der Neutralpunkt erreicht ist, unter Abscheidung von braunem Bisulfid zerfällt:



Bemerkung: Die unvollständige Löslichkeit des aus saurer Lösung gefällten Platinsulfids in Alkalisulfid lässt vermuten, daß der Niederschlag rasch altert, oder dann zum Teil aus PtS besteht, welches durch die reduzierende Wirkung des Schwefelwasserstoffs in der sauren Lösung gebildet wurde.

Reduktionsmittel reduzieren Platin(4)salze leicht zum Metall. Je nachdem es sich um die Abscheidung des Platins in pulveriger, leicht filtrierbarer Form oder als kolloidale, braun bis schwarz gefärbte Suspension handelt, wählt man das Reduktionsmittel und die Versuchsbedingungen. Vorsichtige Reduktion in der Kälte begünstigt die Bildung kolloider Metallfällungen. Es gelingt auch die Reduktion nur bis zur Platin(2)stufe zu führen.

a) Unedle Metalle: Zink, Cadmium, Aluminium etc. reduzieren besonders leicht in schwach saurer Lösung zu feinpulverigem Metall, das beim Waschen mit reinem Wasser leicht durchs Filter geht.

b) Stannochlorid reduziert bei Zimmertemperatur zu Metall:

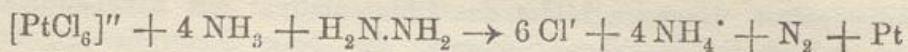


welches mit der kolloidalen Zinnsäure in der Lösung einen stabilen Platinpurpur von blutroter Farbe bildet. Der Platinpurpur ist dem Cassius'schen Goldpurpur analog. Er stellt eine Adsorptionsverbindung von variabler Zusammensetzung aus Platin und Zinnsäure dar, in welcher auf 1 Platinatom ca. 5—7 Atome Zinn enthalten sind.¹⁾ In der Kälte geht die Reaktion langsam. Der Platinpurpur kann mit Äther teilweise ausgeschüttelt werden. Die ätherische Lösung zeigt zwischen 750 und 533 $\mu\mu$ ein charakteristisches Absorptionsspektrum.

Bemerkung. In sehr stark salzsaurer Lösung kann die Reaktion ausbleiben. Gibt man dann etwas festes Alkalicitrat in die Lösung, so bildet sich der Platinpurpur alsbald am Rande der Kristalle.

Auch von Titanochlorid TiCl_3 und Chromosulfat CrSO_4 wird Platinchlorwasserstoffsäure in schwach saurer Lösung zu Metall reduziert.

c) Hydrazinchlorhydrat reduziert annähernd neutrale Lösungen von Platinchlorwasserstoffsäure schon in der Kälte rasch zu Metall, das teilweise kolloidal ausfällt. Aus der ammoniaka-lischen Lösung erhält man häufig einen Teil des Metalls als Spiegel auf der Gefäßwandung.



d) Ameisensäure fällt aus neutralen Lösungen bei Siedehitze alles Platin als schwarzes Pulver.



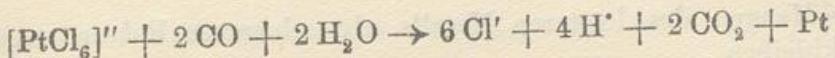
e) Formaldehyd fällt in alkalischer Lösung das Platin in sehr feiner Verteilung. In Gegenwart von Salzen ist der Niederschlag filtrierbar, geht dann aber beim Waschen mit Wasser sehr leicht kolloidal durchs Filter.



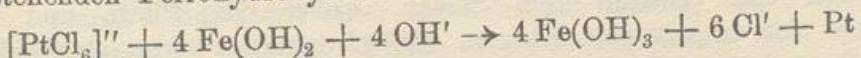
f) Glycerin reduziert in der heißen ätzalkalischen Lösung zu schwarzem pulverigem Metall, wobei der Kohlenstoff des Glycerins zu Karbonat und Oxalat oxydiert wird. Auch Alkalitartrat reduziert in der heißen alkalischen Lösung zum Metall.

g) Kohlenoxyd bildet beim Einleiten in Platinchlorwasserstoffsäure, die mit einem geringen Überschuß an Natriumacetat versetzt ist, rotes kolloidales Metall (Unterschied von Palladium). Nach längerem Stehen scheidet sich alles Platin als schwarzes Pulver aus, während die überstehende Lösung farblos wird.

¹⁾ L. Wöhler, Ch. Ztg. (1907) 938.

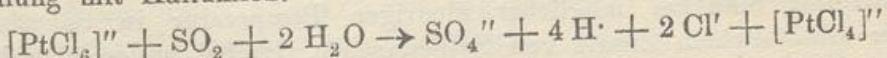


h) Ferrosulfat vermag in saurer Lösung Platinchlorwasserstoffsäure nicht zu reduzieren (Unterschied von Aurichlorid), in soda-alkalischer Lösung wird dagegen in der Hitze alles Platin von dem entstehenden Ferrohydroxyd zu Metall reduziert.



i) Natriumhypophosphit NaH_2PO_2 erzeugt in der salzsauren Lösung beim Erwärmen eine braune Färbung, die offenbar von der Bildung der Platin(2)stufe herrührt. (Unterschied von Aurisalzen, die zu Metall reduziert werden.)

k) Schwefeldioxyd reduziert Platinchlorwasserstoffsäure bei längerem Einleiten in der Hitze zu Platinchlorwasserstoffsäure, kenntlich an der Braunfärbung und dem Ausbleiben der Fällung mit Kaliumion.



l) Oxalsäure vermag Platinchlorwasserstoffsäure nicht mehr zu reduzieren. (Unterschied von Aurichlorid.)

Bereitung von Platinchlorwasserstoffsäure als Reagens.

Da die Platinchlorwasserstoffsäure nicht nur zum qualitativen Nachweis des Kaliums und Ammoniums, sondern auch zur quantitativen Abscheidung derselben verwendet wird, so wollen wir die Herstellung dieser Lösung hier beschreiben.

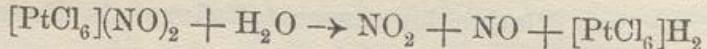
Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem wir von metallischem Platin oder von Platinrückständen (Niederschlägen von $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$ etc.) ausgehen.

1. Darstellung von Platinchlorwasserstoffsäure, ausgehend von metallischem Platin. Das meiste Platin des Handels ist iridiumhaltig und obgleich das reine Iridium in Königswasser so gut wie unlöslich ist, so löst es sich darin, wenn mit Platin legiert, recht erheblich. Ferner bildet sich beim Lösen von Platin in Königswasser nicht nur Platinchlorwasserstoffsäure, sondern auch Platinchlorwasserstoffsäure (die schädlichste Verunreinigung des Reagens) und Nitrosoplatinchlorid $[\text{PtCl}_6](\text{NO})_2$. Alle diese Umstände müssen bei der Darstellung von reinem Material berücksichtigt werden.

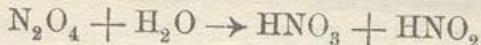
Zunächst reinigt man die zu verwendenden Platinschnitzel durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure und Waschen mit Wasser, bringt sie hierauf in einen geräumigen Kolben, übergießt mit konzentrierter Salzsäure und fügt nach und nach Salpetersäure zu, indem man fortwährend gelinde auf dem Wasserbade erhitzt. Alles Platin und etwas Iridium geht in Lösung, während meistens

kleine Mengen des letzteren Metalls als schwarzes Pulver ungelöst zurückbleiben.

Man gießt die Lösung, ohne zu filtrieren, in eine Porzellanschale, verdampft bis zur Sirupkonsistenz, löst in Wasser, versetzt mit ameisensaurem Natrium und Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion und erwärmt zum Sieden, wobei das Platin und das Iridium sich in wenigen Minuten als schwarzes Pulver abscheiden. Die Operation muß wegen der starken Kohlensäureentwicklung in einer geräumigen Schale ausgeführt werden. Nun gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht mehrmals mit Salzsäure, um alles Natriumsalz, und schließlich mit Wasser, um die Säure völlig zu entfernen. Das Pulver, welches Platin und Iridium nebeneinander enthält (nicht legiert), wird getrocknet und in einem Porzellantiegel scharf vor dem Gebläse geglättet (wodurch das Iridium in Königswasser unlöslich wird) und gewogen. Das geglättete, graue Metall löst man bei möglichst niedriger Temperatur in Salzsäure unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure. Hiebei bilden sich bedeutende Mengen Nitrosoplatinchlorid $[PtCl_6](NO)_2$. Durch Verdampfen der Lösung mit Wasser zerfällt diese Verbindung in Platinchlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Stickoxyden:



Da aber das $NO_2(N_2O_4)$ zum Teil in der Lösung bleibt, so bildet sich von neuem, durch die Einwirkung des Wassers, Salpeter- und salpetrige Säure:



welche mit der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure Nitrosylechlorid liefern, das wiederum Nitrosoplatinchlorid erzeugt.

Man muß daher so lange abwechselnd mit Salzsäure und Wasser verdampfen, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen. Die so erhaltene Lösung enthält immer Platinchlorwasserstoffsäure (sie ist intensiv braun gefärbt). Um letztere Verbindung in Platinchlorwasserstoffsäure zu verwandeln, sättigt man die Lösung bei mäßiger Wärme mit Chlorgas, wodurch die Farbe viel heller wird und verdunstet bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz. Nach dem Erkalten erstarrt der Sirup zu einer kristallinisch strahligen, gelbbraunen Masse, welche man in wenig kaltem Wasser löst und vom ungelösten Iridium abfiltriert.

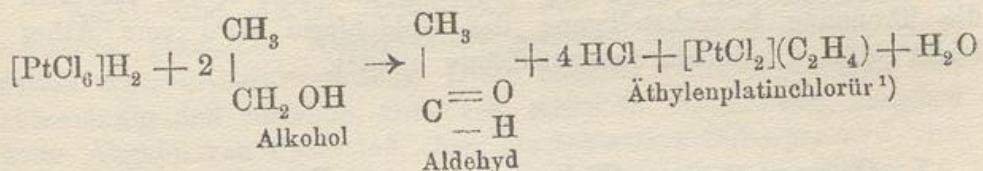
Ist die Menge des letzteren groß, so glüht man es im Porzellantiegel und wähgt. Zieht man das Gewicht des Iridiums von der angewandten Mischung ab, so erhält man das Gewicht des gelösten Platins.

Die filtrierte Lösung wird nun mit so viel Wasser

verdünnt, daß 100 ccm der verdünnten Lösung 10 g Platin enthalten.

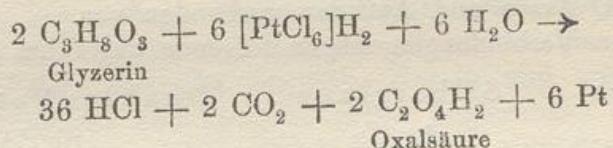
2. Darstellung von Platinichlorwasserstoffsäure aus Platinrückständen. Diese bestehen aus Kaliumplatinchlorid und der alkoholischen Waschflüssigkeit.

Durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Platinichlorwasserstoffsäure entsteht Platinochlorwasserstoffsäure und Äthylen (C_2H_4), welche Äthylenplatinchlorid $[PtCl_2](C_2H_4)$ liefern, das mit Kalium- und Ammonsalzen keine Fällung gibt.



Außer dieser löslichen, organischen Platinverbindung bildet sich beim Verdampfen der alkoholischen Lösung ein unlösliches, im trockenen Zustand verpuffendes Pulver (verpuffender Platinabsatz), das in Säuren unlöslich ist und nur durch starkes Glühen völlig zersetzt wird.

Um aus diesen Rückständen das Platin abzuscheiden, verdunstet man zunächst die alkoholische Lösung derselben zur Trockene, nimmt mit Wasser auf, gießt die Lösung in Natronlauge von der Dichte 1·2, der man 8% Glyzerin²⁾ zugesetzt hat, und erhitzt zum Sieden, wobei sich das Platin als schweres schwarzes Pulver abscheidet:



das zunächst mit Wasser, dann mit Salzsäure und schließlich wieder mit Wasser gewaschen wird. Man trocknet, glüht (um die organischen Platinverbindungen zu zerstören), wägt und verwandelt dann, wie unter 1. angegeben, in Platinichlorwasserstoffsäure.

Reaktionen des Platins auf trockenem Wege.

Alle Platinverbindungen geben, mit Soda auf der Kohle erhitzt, graues schwammiges Metall, das durch Reiben mit dem Pistill im Achatmörser Metallglanz annimmt. Durch die grau-

¹⁾ Das Äthylenplatinchlorür ist eine gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Substanz, die sich am Lichte zersetzt. Beim Kochen mit Wasser wird alles Platin metallisch gefällt. Erwärmst man die wässrige Lösung mit KOH, so fällt ein schwarzes Pulver aus, das nach dem Trocknen beim Erhitzen heftig verpufft.

²⁾ Zeitschr. für anal. Chemie, XVIII (1879), S. 509.

weiße Farbe unterscheidet es sich von Gold, durch seine Unschmelzbarkeit und unlöslichkeit in Säuren von Blei, Zinn und Silber. Durch Erhitzen von $[PtCl_6](NH_4)_2$ bleibt graues schwammiges Metall (Platinschwamm) zurück.

Trennung des Goldes vom Platin.

Man fällt das Platin mit Salmiaklösung und fällt aus dem Filtrat des Platinsalmiaks das Gold mit Ferrosulfat. Auch durch Ausschütteln der salzauren Lösung beider Metalle mit Äther, lässt sich die Trennung bewerkstelligen; das Goldchlorid wird vom Äther leicht gelöst, Platinchlorwasserstoffsäure nicht¹⁾.

I. Gruppe oder Chlorwasserstoffsäuregruppe.

Hieher gehören: Silber-, Merkuro-, Blei-, Thallium- und unter Umständen auch Wolframverbindungen.

Silber Ag. At.-Gew. = 107.88.

Ordnungszahl 47; Dichte 10.41; Atomvolumen 10.36; Schmelzpunkt 960.5°; Siedepunkt 1944°; Wertigkeit 1; Normalpotential $Ag/Ag^{\bullet} = 0.80$; $e_h Ag/0,1n Ag(CN)_2' + 0.5n CN' = -0.50$.

Vorkommen. Das Silber kommt gediegen, hauptsächlich aber mit Schwefel, Arsen und Antimon verbunden vor.

Von den Verbindungen mögen folgende angeführt sein:

Hornsilber	Silberglanz	Dunkles Rotgültigerz
$AgCl$	Ag_2S	$Sb(SAg)_3$
	Helles Rotgültigerz	
	$As(SAg)_3$	

Ferner findet sich Silber in den Fahlerzen und im Bleiglanz.

Das metallische Silber ist von rein weißer Farbe. Es absorbiert im geschmolzenen Zustand Sauerstoff, den es beim Erstarren explosionsartig abgibt. (Spratzen des Silbers.)

Lösungsmittel für Silber ist die Salpetersäure. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in kochender, konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd:



¹⁾ Vgl. F. Mylius und R. Dietz, B. B. 31 (1898), S. 3187; ferner R. Willstätter, B. B. 36 (1903), S. 326.