## II. Arsengruppe (As, Sb, Sn).

Die Elemente dieser Gruppe sind analytisch dadurch charakterisiert, daß ihre in Wasser unlöslichen Sulfide in Lösungen alkalischer Schwefelmetalle [Ammonsulfid $(NH_4)_2S$, Natriumsulfid, $Na_2S$, usf.] sich auflösen.

Da die Sulfide der Elemente der *Kupfergruppe* sich in Ammonsulfid *nicht auflösen*, so ermöglicht dieses Verhalten eine *Trennung der Kupfergruppe von der Arsengruppe*. Diese Trennung ist eine der wichtigsten der ganzen Analyse. Näheres über die Vorgänge hierbei am Schlusse des Abschnittes.

### Antimon [Stibium]. Sb. 120,2.

**Vorkommen:** *Grauspießglanz* (*Antimonglanz*) $Sb_2S_3$; in Sulfiden anderer Metalle; in *Fahlerzen* gleichzeitig mit S und As.

**Allgemein chemisches Verhalten:** Antimon, in der gewöhnlichen, „*metallischen*" Form den Metallen sehr ähnlich, silberweiß, spröde, kristallinisch, von der Dichte 6,62, wird von Salpetersäure, je nach Menge und Konzentration derselben, in unlösliches weißes Antimontrioxyd oder, bei weiterer Oxydation, in die ebenfalls unlösliche weiße Metantimonsäure verwandelt:

$$2\,Sb + 2\,NO_3H = Sb_2O_3 + 2\,NO + H_2O$$
$$3\,Sb + 5\,NO_3H = 3\,SbO_3H + 5\,NO + H_2O.$$

Salzsäure greift Antimon nicht an, Königswasser löst es zu Antimonpentachlorid, bzw. Antimonsäure.

Antimon fungiert in seinen Verbindungen in zwei Wertigkeitsstufen, als *dreiwertiges* und *fünfwertiges* Element. Die Verbindungen erster Art leiten sich vom Antimontrioxyd bzw. Antimontrichlorid, die der zweiten vom Antimonpentoxyd bzw. Antimonpentachlorid ab. Das Antimontrioxyd ist das Anhydrid einer *sehr schwachen Säure*; gegenüber starken Säuren verhält es sich sogar wie eine Base, es bildet Salze mit denselben.

*Auf den Verlauf der gewöhnlichen analytischen Reaktionen ist es ohne Einfluß, in welcher Wertigkeitsstufe das Antimon vorhanden ist.*

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| III | III | III O | V | V | V $O_2$ | V |
| $SbCl_3$ | $Sb_2O_3$ | $SbOH$ | $SbCl_5$ | $Sb_2O_5$ | $SbOH$ | $Sb_2S_5$ |
| Antimontrichlorid, Antimonchlorür | Antimontrioxyd, Antimonoxyd, Antimonigsäureanhydrid | Metantimonige Säure | Antimonpentachlorid | Antimonpentoxyd, Antimonsäureanhydrid | Metantimonsäure | Antimonpentasulfid |

---

**Antimonverbindungen in der Heilkunde:** Antimonverbindungen waren im Mittelalter als Arzneimittel hochgeschätzt; Basilius

Valentinus schrieb gegen Ende des 15. Jahrhunderts einen eigenen Traktat (Currus triumphalis Antimonii) zu ihrem Preise, und bis zum Ende des 18. Jahrhunderts dauerte das Streben an, immer neue Antimonverbindungen der Medizin zuzuführen. Die heutige Medizin macht aber nur noch einen sehr eingeschränkten Gebrauch vom Antimon.

Verhältnismäßig häufig wird noch das *Antimonylkaliumtartrat*, $C_4H_4O_6 \cdot SbO \cdot K$, der *Brechweinstein* (Tartarus stibiatus) verwendet. *Innerlich* dient er, worauf schon der Name hinweist, in kleinen Dosen als Emetikum; in sehr kleinen, öfters wiederholten Dosen als Expektorans; *äußerlich*, in Fett suspendiert und eingerieben, als hautreizendes, pustelbildendes Mittel. Das rote *Antimonpentasulfid*, den „Goldschwefel", $Sb_2S_5$ (Stibium sulfuratum aurantiacum) (siehe Versuch 62) benutzt man zuweilen *innerlich* als schleimlösendes Mittel.

Versuchsmaterial: *Antimonylkaliumtartrat* (*Brechweinstein*)

$$C_4H_4O_6{}^{SbO}_{K.}$$

Zu einer Brechweinsteinlösung setze man so lange tropfenweise Salzsäure, bis sich der zuerst entstehende weiße Niederschlag von antimoniger Säure wieder gelöst hat. Die Lösung enthält jetzt Antimontrichlorid, $SbCl_3$.

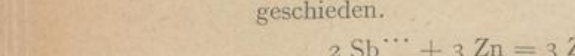
*1. Man versetze einen Teil der Lösung mit *Schwefelwasserstoff*. Es fällt *rotes Antimontrisulfid*, $Sb_2S_3$. Dasselbe ist nicht löslich in kohlensaurem Ammon [*Unterschied von Arsentrisulfid* (67)]; wohl löst es sich, wie man sich durch den Versuch überzeuge, leicht in *Schwefelammonium*. 62

Diese Schwefelammonlösung enthält jetzt das Antimon*pentasulfid* $Sb_2S_5$ in Form des Sulfosalzes $SbS_4(NH_4)_3$, Ammoniumsulfoantimoniat. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure fällt das Pentasulfid wieder als *roter* Niederschlag aus, der von dem zuerst durch den Schwefelwasserstoff gefällten Antimon*trisulfid* äußerlich nicht zu unterscheiden ist.

*2. In einen Teil der Antimonlösung stelle man einen blanken Eisennagel (Drahtstift), dessen oberen Teil man aus der Flüssigkeit herausragen läßt. Das Antimon wird als schwarzes *Pulver* auf dem Eisen niedergeschlagen. 63

$$2\,SbCl_3 + 3\,Fe = 3\,FeCl_2 + 2\,Sb$$
$$2\,Sb^{\cdots} + 3\,Fe = 3\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,Sb.$$

63a 3. In einen Teil der Antimonlösung bringe man eine Zinkstange und ein Stück Platinblech, so daß beide sich an einem Punkte in der Flüssigkeit berühren. Das Antimon wird auf dem *Platinblech*, soweit dieses eingetaucht ist, metallisch als schwarzer *festhaftender* Überzug abgeschieden.



$$2\,Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Zn = 3\,Zn^{\cdot\cdot} + 2\,Sb.$$

Der Vorgang ist *chemisch* der *gleiche*, wie in 63: Ausfällen des „edleren" Antimons durch ein „unedleres" Metall. Das letztere ist in 63 Eisen, hier Zink. Aber in 63 wird das Antimon auf dem „*unedleren*" Metall, dem Eisen, niedergeschlagen, hier finden wir es auf dem „*edleren*", dem Platin. Der Grund ist folgender.

Durch die Anwesenheit des Platins bildet sich zwischen *Zink*, *Platin* und der *Elektrolytlösung* ein galvanisches Element aus. In diesem Element stellt, wie immer, das edlere Metall, das Platin, den *positiven*, das Zink, das unedlere, den *negativen* Pol dar. *An der Berührungsstelle* der beiden *Metalle* tritt der positive Strom vom Platin aus in das Zink ein und fließt vom Zink, *durch die Flüssigkeit* hindurch, zum Platin zurück. Mit der positiven Elektrizität bewegt sich dann das positive $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ jion in der Flüssigkeit zum Platin hin, und wird dort abgeladen, d. h. unelektrisch, metallisch, abgeschieden.

Die Reaktion (Versuch 63a) ist sehr scharf und charakteristisch für Antimon. Allerdings dürfen keine anderen Metalle als allenfalls Zinn sich noch gleichzeitig in der Lösung befinden. Ist Zinn vorhanden, so wird auch dieses abgeschieden, jedoch nicht *festhaftend*, sondern als *Metallschwamm*, der durch verdünnte Salzsäure leicht vom Antimonniederschlag wegzulösen ist.

Benutzt man bei Gegenwart von Zinn hingegen die Reaktion 63 zum Nachweis des Antimons, so bleibt *sämtliches Zinn* als $SnCl_2$ in *Lösung* und *nur Antimon fällt metallisch aus.*

## Arsen. As. 75,0.

**Vorkommen:** Gediegen als *Scherbenkobalt*; mit Schwefel als *Realgar* $As_2S_2$ und *Auripigment* (Operment) $As_2S_3$; mit Metallen als *Kupfernickel* $Ni_2As_2$, *Speiskobalt* $CoAs_2$, *Arsenikeisen* $FeAs_2$, $Fe_2As_3$; mit Metallen und Schwefel als *Arsenkies* FeAsS, *Glanzkobalt* AsSCo und in *Fahlerzen* (Metalle verbunden mit S, As, Sb).

**Allgemein chemisches Verhalten:** Die Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff tragen den Charakter von Säuren; das Arsen ist demnach zu den Metalloiden zu rechnen. Im periodischen System findet es sich in der fünften Familie, der Stickstoffamilie, gemeinsam mit Phosphor und Antimon.

Trotz seiner metalloiden Natur ist das Arsen äußerlich metallähnlich, grau, spröde, von der Dichte 5,73; es wird von Salzsäure oder Schwefelsäure nicht wesentlich angegriffen; durch Salpetersäure

wird es oxydiert und, je nach der Menge und Konzentration der Salpetersäure, in *Arsentrioxyd* oder *Arsensäure* verwandelt.

Ähnlich dem Antimon fungiert das Arsen *dreiwertig* und *fünfwertig*.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{III}AsCl_3$ | $^{III}As_2O_3$ | $^{III}AsOAg$ OAg | $^{V}AsJ_5$ | $^{V}As_2O_5$ | $^{V}AsO_4H_3$ | $^{V}As$ OH O OH OH |
| Arsentrichlorid, Arsenchlorür | Arsenigsäureanhydrid (Arsenik) | Silberarsenit, Arsenigsaures Silber | Arsenpentajodid | Arsensäureanhydrid | Arsensäure, Analogon der Phosphorsäure | |

**Arsenverbindungen in der Heilkunde:** Allen anorganischen Arsenverbindungen kommt große Giftigkeit zu, sie spielen daher in der Toxikologie eine Rolle. Diese Giftigkeit tritt besonders hervor in dem *Arsenigsäureanhydrid*, $As_2O_3$, und den arsenigsauren Salzen; in der *Arsensäure*, $AsO_4H_3$ und deren Verbindungen ist sie etwas abgeschwächt.

In der Medizin benutzt man das Arsenigsäureanhydrid, den *Arsenik* (Acidum arsenicosum) oder das Kaliumsalz der *arsenigen Säure*, $AsO_2K$ (in 1 prozentiger Lösung als *Liquor Kalii arsenicosi*, auch als Liquor Fowleri bezeichnet) *innerlich* als Mittel gegen Hautkrankheiten und gegen Malaria, bzw. deren Folgeerscheinungen, gegen Veitstanz u. a. *Äußerlich* dient der Arsenik in Substanz als Protoplasmagift in der **Zahnheilkunde** zum Abtöten der Zahnpulpa.

In neuerer Zeit sind eine Reihe von Verbindungen des Arsens mit organischen Substanzen (Kakodylverbindungen, Atoxyl, Arsacetin, Salvarsan) als Mittel gegen Infektionskrankheiten, besonders Syphilis, in die Medizin eingeführt worden.

Versuchsmaterial: *Arsenigsäureanhydrid* (*Arsenik*) $As_2O_3$.

Da die arsenige Säure sich nur sehr schwierig und langsam in 64
Wasser löst (wichtige, bei Vergiftungsfällen mit Arsenik vom Gerichtsarzt wohl zu beachtende Eigenschaft, die oft das Auffinden von festen Arsenikteilchen im Magen ermöglicht) (69), so verfahre man zur Herstellung der Lösung folgendermaßen:

In einen Reagierzylinder bringe man eine Messerspitze arsenige Säure, übergieße mit 5 cc Natronlauge und erwärme gelinde, bis vollständige Lösung eingetreten ist.

Diese Lösung von Natriumarsenit verdünne man mit etwa 50 cc Wasser und setze dann tropfenweise starke Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagiert.

In der Lösung befindet sich jetzt *freie arsenige Säure*.

*1. Man versetze einen Teil der Lösung mit *Schwefelwasser-* 65
*stoff*. Es fällt schön gelbes *Arsentrisulfid*, $As_2S_3$, welches abfiltriert werde.

$$As_2O_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 3\,H_2O.$$

Ist nicht *arsenige* Säure in Lösung, sondern *Arsensäure*, so fällt das Arsensulfid erst nach längerem Einleiten des Schwefelwasserstoffs, am raschesten bei gleichzeitigem Erhitzen der zu fällenden Flüssigkeit.

66 2. Das gefällte Schwefelarsen löst sich, wie man sich an Teilchen desselben überzeuge, analog dem Schwefelzinn und -antimon, leicht in Schwefelammonium, in farblosem wie in gelbem. Es entstehen hierbei die leichtlöslichen *Ammoniumsalze der sulfarsenigen Säure* bzw. der *Sulfarsensäure*.

$$As_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S = 2\,AsS_3(NH_4)_3$$
$$As_2S_3 + 3\,(NH_4)_2S + 2\,S = 2\,AsS_4(NH_4)_3.$$

67 3. Das Arsentrisulfid löst sich ebenso leicht aber auch in *Ammoniumkarbonatlösung*. (*Wesentlicher Unterschied von Zinn und Antimon.*)

$$As_2S_3 + 3\,CO_3(NH_4)_2 = \underbrace{AsS_3(NH_4)_3}_{\text{lösl. Ammonium-sulfarsenit}} + \underbrace{AsO_3(NH_4)_3}_{\text{lösl. Ammonium-arsenit}} + 3\,CO_2.$$

68 *4. Man erhitze die in (67) erhaltene Lösung des Schwefelarsens in Ammoniumkarbonat nach Zusatz von 5 cc Wasserstoffsuperoxyd mehrere Minuten zum Sieden. Alsdann ist alles Arsen in Form von *Arsensäure* bzw. *Ammoniumarseniat* vorhanden.

Das Wasserstoffsuperoxyd muß rein sein, d. h. es darf für sich mit Magnesiamixtur versetzt, keinen Niederschlag oder Trübung ergeben.

Man versetze diese Ammoniumarseniatlösung zunächst mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion. Alsdann erhitze man bis zur Austreibung der gelöst gebliebenen Kohlensäure. Nach dem Erkalten mache man wiederum mit konzentr. Ammoniak alkalisch und füge dann hinzu *klare Magnesiamixtur* (eine am besten vorrätig gehaltene Mischung von Chlormagnesium, Chlorammonium, Ammoniak). Es fällt sofort oder nach einigem Warten ein schwerer weißer kristallinischer Niederschlag von *Ammoniummagnesiumarseniat* (arsensaure Ammoniakmagnesia).

$$AsO_4Na_3 + MgCl_2 + NH_4Cl = \underbrace{AsO_4MgNH_4}_{\text{Ammoniummagnesiumarseniat.}} + 3\,NaCl.$$

$$AsO_4''' + Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} = AsO_4MgNH_4.$$

Charakteristische Reaktion auf *Arsensäure*; arsenige Säure gibt *keine* Fällung mit Magnesiamixtur.

Der Niederschlag der arsensauren Ammoniakmagnesia ist analog zusammengesetzt mit dem der phosphorsauren Ammoniakmagnesia (vgl. Versuch 166) und auch isomorph mit demselben.

Filtriert man jedoch den Ammoniummagnesium*arseniat*niederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn auf diesem mehrmals mit Wasser aus, jedesmal mit wenigen Tropfen, um das freie $NH_3$ zu entfernen, und betupft alsdann die innere Filterfläche an verschiedenen Stellen mit einem in $NO_3Ag$-Lösung getauchten Glasstab, so entstehen charakteristische *rotbraune* Flecken von *Silberarseniat*, $AsO_4Ag_3$. Magnesiumammonium*phosphat*, würde, ebenso behandelt, schwach *gelbliche* Flecken von *Silberorthophosphat*, $PO_4Ag_3$ liefern (169).

## Reduktion des Arsens, Darstellung von Arsenspiegeln.

Die Kombination der bis jetzt angeführten Reaktionen in der beschriebenen Reihenfolge genügt in den meisten Fällen zum sicheren Nachweis des Arsens. In manchen, besonders in gerichtlichen Fällen ist jedoch die Darstellung des *„metallischen" Arsens* in Substanz wünschenswert.

1. Aus arseniger Säure. 69

Man bringe *ein Körnchen Arsenik* in ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, schiebe über das Körnchen einen längeren Splitter Holzkohle und erhitze zuerst die Holzkohle zum schwachen Glühen; dann, durch passendes Heben des Röhrchens, den Arsenik, so daß derselbe verdampft und der Dampf die glühende Kohlenschicht überstreicht: im kälteren Teil der Röhre lagert sich das metallische Arsen in spiegelnder Form, als *„Arsenspiegel"*, an.

Die Reaktion ist wichtig. Durch dieselbe kann die geringste *in Substanz* vorliegende Menge arseniger Säure, da diese sich vermöge der Schwerlöslichkeit des Arseniks aus Untersuchungsmaterialien Leichenteilen usw.) durch Aussuchen bzw. Abschlämmen öfters aussondern läßt (vgl. 64), mit Leichtigkeit identifiziert werden.

*2. Aus Schwefelarsen (auch aus anderen Verbindungen der arsenigen Säure). 70

Man mische ein wenig gefälltes Schwefelarsen, nachdem dasselbe auf einem Porzellanscherben durch gelindes Erwärmen ganz ausgetrocknet wurde, mit etwa 4—5 Teilen eines Gemisches von trockener Soda und Cyankalium. Diese Mischung werde nochmals *gut ausgetrocknet*, in ein trockenes unten zugeschmolzenes Glasröhrchen gebracht und zuerst *sehr gelinde* erwärmt. Zeigen sich im kälteren Teile des Röhrchens noch Wassertröpfchen, so sind diese mittels Fließpapier wegzunehmen.

Dann erst erhitzt man *stärker* und erhält leicht im kälteren Teile der Röhre einen Spiegel von metallischem Arsen. Durch die Soda und besonders durch das Cyankalium wurde die Reduktion bewirkt.

Die Reaktion ist von großer Empfindlichkeit. Für gerichtliche Fälle kann diese noch dadurch gesteigert werden (bis zu $^1/_{50}$ mg

Arsen), daß man, um jede Wiederoxydation des reduzierten Arsens zu vermeiden, die Reaktion im Kohlensäurestrome vor sich gehen läßt. Ein besonderer Vorteil der Methode liegt darin, daß die Anwesenheit von kleinen Mengen Antimon *ohne jeden Schaden* ist.

In gerichtlichen Fällen pflegt man Arsenspiegel auch in der Weise herzustellen, daß man aus Sauerstoffverbindungen des Arsens, z. B. Ammoniummagnesiumarseniat (68), durch Eintragen in eine Wasserstoff entwickelnde Mischung (Zink mit Schwefelsäure) den flüchtigen *Arsenwasserstoff*, $AsH_3$, erzeugt und diesen durch Glühen in Wasserstoff und *metallisches Arsen* zerlegt (Marshscher Apparat; Abbildung in jedem Lehrbuch der Chemie). Auch dies Verfahren ist sehr empfindlich; da sich jedoch Antimon gegen die wasserstoffentwickelnde Mischung ähnlich wie Arsen verhält, so bedarf es hierbei Geschicklichkeit und besonderer Vorsichtsmaßregeln, um unliebsame Verwechslungen auszuschließen.

## Zinn [Stannum]. Sn. 119,0.

**Vorkommen:** Zinnstein (Cassiterit), $SnO_2$. In Form des Sulfids als Zinnkies, $SnS_4Cu_2Fe$ u. a.

**Allgemein chemisches Verhalten:** Metallisches Zinn, silberweiß, glänzend, kristallinisch, von der Dichte 7,0—7,3, löst sich in konzentrierter *Salzsäure* zu Stannochlorid, $\overset{II}{Sn}Cl_2$, in *Königswasser* zu Stannichlorid, $\overset{IV}{Sn}Cl_4$; konzentrierte *Salpetersäure* oxydiert es und verwandelt es in ein weißes unlösliches Pulver von Metazinnsäure $SnO_3H_2$.

Das Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen; in den *Stannoverbindungen* fungiert es als *zweiwertiges*, in den *Stanniverbindungen* als *vierwertiges* Element. In der niederen Stufe sind seine Sauerstoffverbindungen *Basen* und bilden mit Säuren Salze; in der höheren Stufe sind sie hingegen selbst saurer Natur und bilden Salze mit Alkalien.

Im periodischen System gehört das Zinn *nicht* zu Arsen und Antimon, sondern in die vierte Familie, die *Kohlenstoff-Familie*.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\overset{II}{Sn}Cl_2$ | $\overset{II}{Sn}(OH)_2$ | $\overset{IV}{Sn}Cl_4$ | $\overset{IV}{Sn}O_3H_2$ | $\overset{IV}{Sn}O_2$ |
| Stannochlorid, Zinnchlorür | Stannohydroxyd, Zinnhydroxydul | Stannichlorid, Zinntetrachlorid | Metazinnsäure | Zinnsäureanhydrid, Zinnoxyd |

**Anwendungen in der Heilkunde.** Zinnpräparate finden keine medizinische Verwendung. Die **Zahnheilkunde** benutzt *metallisches* Zinn als Bestandteil von Amalgamen (s. S. 66, 67), sowie in Form von Folie, in *mechanischer* Vereinigung mit Goldfolie, als „Zinngold", zu Zahnfüllungen.

Versuchsmaterial: *Metallisches Zinn* Sn.

a) *Stannoverbindungen.* $Sn^{\cdot\cdot}$.

Man löse ein Stückchen Zinn in konz. Salzsäure unter Erwärmen. Die Hälfte der erhaltenen Lösung stelle man vorläufig zurück.

Die so entstandene Lösung von Stannochlorid, Zinnchlorür, $SnCl_2$,

$$Sn + 2\,HCl = SnCl_2 + H_2.$$
$$Sn + 2\,H^{\cdot} = Sn^{\cdot\cdot} + H_2.$$

versetze man

1. mit *Natriumhydroxyd*. Es entsteht ein weißer Niederschlag 71
von Stannohydroxyd, Zinnhydroxydul, $Sn\begin{smallmatrix}OH,\\OH\end{smallmatrix}$ der sich im Überschuß des Fällungsmittels klar zu Natriumstannit auflöst (vgl. Versuch 47).

$$SnCl_2 + 4\,NaOH = Sn\begin{smallmatrix}ONa\\ONa\end{smallmatrix} + 2\,NaCl + 2\,H_2O.$$

*2. mit *Schwefelwasserstoff*. Es fällt *dunkelbraunes* Stanno- 72
sulfid, *Zinnsulfür*, SnS, das sich in *gelbem* Schwefelammonium bei längerem gelinden Erwärmen klar auflöst.

$$SnCl_2 + H_2S = \underbrace{SnS}_{\text{brauner Niederschlag.}} + 2\,HCl.$$

Das braune Stannosulfid, SnS, ist in *farblosem* Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$, nicht löslich. Die im Laboratorium benutzte *gelbe* Ammonsulfidlösung enthält jedoch Ammoniumpolysulfide, $(NH_4)_2S_x$ und der überschüssige Schwefel dieser Polysulfide verwandelt das Zinnsulfür, SnS, zunächst in das Zinnsulfid $SnS_2$, welch letzteres sich dann in dem Schwefelammon zu Ammoniumsulfostannat, $SnS_3(NH_4)_2$, aufzulösen vermag (vgl. Versuch 75).

*3. mit *Merkurichlorid*. Es fällt, je nach der Menge des zu- 73
gesetzten Merkurichlorids, entweder ein *weißer* Niederschlag von *Merkuro*chlorid, Kalomel, $\overset{I}{Hg}Cl$,

$$\begin{cases} SnCl_2 + 2\,HgCl_2 = SnCl_4 + 2\,HgCl \\ Sn^{\cdot\cdot} + 2\,Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,HgCl \end{cases}$$

oder, bei geringem Zusatz von $HgCl_2$, ein *grauer* von metallischem Quecksilber. (Umkehrung von Versuch 41.)

$$\begin{cases} SnCl_2 + HgCl_2 = SnCl_4 + Hg \\ Sn^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Hg. \end{cases}$$

b) *Stanniverbindungen*. $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Die Stannoverbindungen gehen durch „*Oxydationsmittel*“ 74
leicht in Stanniverbindungen über.

Man erhitze (unter dem Abzuge) die zurückgestellte Hälfte der salzsauren Stannochloridlösung mit etwas festem Kalium-

chlorat, $ClO_3K$, bis eine herausgenommene kleine Probe der Flüssigkeit durch *Merkurichlorid nicht mehr gefällt* wird. Das aus der freien Chlorsäure sich bildende Chlor hat dann alles Stannochlorid in Stannichlorid übergeführt.

$$a)\ ClO_3H + 5\,HCl = 3\,H_2O + 6\,Cl$$
$$b)\ 6\,Cl + 3\,SnCl_2 = 3\,SnCl_4.$$

Den Überschuß von Chlor entfernt man sodann durch längeres Kochen der Lösung.

75 *Man versetze die so erhaltene Stannichloridlösung mit Schwefelwasserstoff. Es fällt *gelbes* Zinnsulfid, *Stannisulfid*, $SnS_2$. Man filtriere ab und überzeuge sich von seiner Löslichkeit in Schwefelammonium, auch in farblosem.

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3.$$

---

*Die Löslichkeit der Sulfide der Arsengruppe (Sb, As, Sn) in Ammonsulfid oder überhaupt in Alkalisulfiden dient zur Trennung dieser Gruppe von den früher behandelten Körpern der Kupfergruppe, deren Sulfide in Ammonsulfid unslöslich sind. Diese Trennung ist eine der wichtigsten der qualitativen Analyse der Metalle.*

## 76 Beispiel einer Trennung von Quecksilber (Kupfergruppe) und Antimon (Arsengruppe).

Man löse je ein bis zwei Dezigramm (nicht mehr) von *Antimonylkaliumtartrat* (Brechweinstein) und *Quecksilberchlorid* in etwa 100 cc Wasser, setze Salzsäure hinzu, bis der zuerst eintretende Niederschlag sich wieder gelöst hat und leite dann in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein bis zur *vollständigen Fällung*, d. h. so lange, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit *klar* bez. *durchsichtig* wird. Der schwarze Niederschlag besteht aus einem Gemenge von *schwarzem Schwefelquecksilber* und *rotem Schwefelantimon*. Den abfiltrierten und gut ausgewaschenen Niederschlag übergießt man in einem Schälchen mit etwa 25 cc Schwefelammonium, erwärmt *gelinde* unter Umrühren einige Minuten lang, filtriert ab und wäscht aus.

Als *Filterrückstand* bleibt das Hg als schwarzes *Schwefelquecksilber*. Man löst dasselbe in wenig Königswasser unter Erwärmen und identifiziert es in der Lösung durch die Reaktionen 40 und 41.

Im schwefelammoniumhaltigen *Filtrat* ist das Sb als *Schwefelantimon* gelöst geblieben. Man übersättigt dieses Filtrat mit Salzsäure und zerstört dadurch das Schwefelammonium bzw. das gebildete Sulfosalz. Dann fällt unter Schwefelwasserstoffentwicklung (Abzug!) das rote *Schwefelantimon*, $Sb_2S_5$, nieder.

---

Die *Unlöslichkeit* der Sulfide der Metalle der *Kupfergruppe* in 77
Ammonsulfid erklärt sich daraus, daß die Glieder der Kupfergruppe *echte Metalle*, also *positiven* Charakters sind. Ihre Verbindungen mit Schwefel sind Salze der schwachen zweibasischen Säure $H_2S$.

$S{=}\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ $S{=}Cu$ $S{=}Pb$ $S{=}Hg$ analog dem $S{=}\begin{smallmatrix}Na\\Na\end{smallmatrix}$ $S{=}\begin{smallmatrix}NH_4\\NH_4\end{smallmatrix}$

Bringen wir ein solches Sulfid, etwa Bleisulfid, mit Ammonsulfid zusammen, so tritt *keine* Umsetzung, Lösung u. dgl. ein. Denn ein unlösliches und ein lösliches Salz einer und derselben Säure, des Schwefelwasserstoffs, wirken ebensowenig aufeinander ein, wie — um ein analoges Beispiel von Salzen einer sauerstoffhaltigen Säure zu wählen — etwa eine Lösung von Natriumkarbonat $CO_3Na_2$ mit gepulvertem Marmor, $CO_3Ca$, sich umsetzen würde.

Die Auflöslichkeit des *Schwefelantimons* (*Schwefelarsens* und *Schwefelzinns* — denn alles Folgende gilt ganz gleichmäßig auch für diese —) in alkalischen Sulfiden aber ist darin begründet, daß die drei Elemente Antimon, Arsen, Zinn weniger metallischer, als *metalloider*, *negativer*, *säurebildender* Natur sind.

Sie bilden mit Sauerstoff eben nicht Körper basischer Natur, sondern *Säuren*, und dies überträgt sich auch auf ihre Verbindungen mit Schwefel.

Das Schwefelantimon, $Sb_2S_5$, ist das Ansulfhydrid einer Antimonsulfosäure, $SbS_4H_3$, von der es durch $H_2S$-Abspaltung sich ableitet.

$$2\ SbS_4H_3 = Sb_2S_5 + 3\ H_2S.$$

Wie man nun aus einem *Sauerstoffsäure-Anhydrid* und einem *Metalloxyd* durch direkte Vereinigung ein *Salz* gewinnen könnte, z. B.

$$P_2O_5 + 3\ Na_2O = 2\ PO_4Na_3,$$

so liefert auch ein *Sulfosäureanhydrid* in Berührung mit einem *Alkalisulfid*, ganz analog, das entsprechende *Sulfosalz:*

$$Sb_2S_5 + 3\ (NH_4)_2S = 2\ SbS_4(NH_4)_3,$$

das Ammoniumsulfoantimoniat, und dieses ist ein kristallisierbarer, *leichtlöslicher Körper*.

Versetzt man schließlich, wie wir in obigem Versuche getan haben, die *Lösung eines solchen Sulfosäuresalzes* mit einer *stärkeren Säure*, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, so wird zunächst die *schwächere* Sulfosäure in Freiheit gesetzt.

$$SbS_4(NH_4)_3 + 3\ HCl = 3\ NH_4Cl + SbS_4H_3.$$

Sie fällt als unlöslicher Körper aus. Aber sie spaltet gleichzeitig sofort Schwefelwasserstoff ab und der Niederschlag geht dadurch wieder in das ursprünglich zur Auflösung in $(NH_4)_2S$ verwendete Sulfid $Sb_2S_5$, in das „Ansulfhydrid", über.

$$2\,SbS_4H_3 = 3\,H_2S + Sb_2S_3.$$

Vgl. auch 62 und 66.

## III. Eisengruppe (Fe, Al, Cr, Mn, Zn).

Die Eisengruppe ist dadurch analytisch gekennzeichnet, daß *Schwefelwasserstoff* in einer (durch Salzsäure, Salpetersäure usf.) genügend sauer gemachten Lösung ihrer Glieder *keine* mit Ausscheidung eines Metallniederschlags verbundene Veränderung hervorbringt. Wohl aber wird die ganze Eisengruppe quantitativ gefällt durch *Ammoniumsulfid* in *neutraler* (oder schwach ammoniakalischer) Flüssigkeit.

Die chemische Form, worin dieses Fällungsmittel die Glieder der Eisengruppe überführt, ist jedoch nicht für alle die gleiche. Es fallen: *Aluminium* und *Chrom* als *Hydroxyde*, $Al(OH)_3$, und $Cr(OH)_3$; *Eisen, Mangan, Zink* als *Sulfide*, FeS, MnS, ZnS.

### Aluminium. Al. 27,1.

**Vorkommen:** Außerordentlich verbreitet in der Natur. Als Oxyd: *Korund* (Schmirgel, Rubin, Saphir), $Al_2O_3$. Als Hydroxyd: *Bauxit* $Al_2O(OH)_4$. Als Fluorid: *Kryolith* $AlF_6Na_3$. Als Silikat: im *Ton* (*Porzellanerde*, Kaolin), im *Feldspat, Glimmer* u. a.

**Allgemein chemisches Verhalten:** Das Aluminium, ein weißes, körniges, sehr geschmeidiges Leichtmetall von der Dichte 2,58, löst sich sehr leicht in Salzsäure, sowie in Kali- und Natronlauge, und zwar jedesmal unter *Wasserstoffentwicklung*; verdünnte Schwefelsäure löst es in der Wärme gleichfalls, Salpetersäure hingegen selbst beim Erhitzen nur langsam und schwierig.

Aluminium ist stets *dreiwertig*; folgende Körper mögen als Typus seiner Verbindungen dienen:

| $Al(OH)_3$ | $Al_2O_3$ | $AlCl_3$ | $(SO_4)_3Al_2$ |
|---|---|---|---|
| Aluminiumhydroxyd | Aluminiumoxyd (Tonerde.) | Aluminiumchlorid | Aluminiumsulfat |

**Aluminiumverbindungen in der Heilkunde:** Die löslichen Salze des Aluminiums wirken adstringierend und antiseptisch, sie werden daher vielfach, meist zu *äußerlichen* Verwendungen und zur Wundbehandlung benutzt. In erster Linie kommt hierfür das *Aluminiumkaliumsulfat*, $SO_4AlK + 12\,H_2O$, der Alaun (Alumen), weiter das *Aluminiumacetat*, die essigsaure Tonerde (in ca. 8prozentiger Lösung als Liquor Aluminii acetici bezeichnet), in Betracht. Manchmal verwendet man auch Verbindungen des Aluminiums mit anderen organischen Säuren, Weinsäure, Salicylsäure usf.