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

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.

Versuchsmaterial: *Aluminiumkaliumsulfat (Alaun).*

$$(SO_4)_2\overset{III}{Al}K + 12\,H_2O.$$

1. *Kaliumhydroxyd* und *Natriumhydroxyd* fällen aus Aluminiumsalzlösungen farbloses *gallertartig durchscheinendes Aluminiumhydroxyd*, $Al(OH)_3$. 78

$$(SO_4)_2AlK + 3\,KOH = Al(OH)_3 + 2\,SO_4K_2.$$

Beim weiteren Zusatz des Fällungsmittels löst es sich in dem Überschuß desselben wieder auf.

$$Al(OH)_3 + 3\,KOH = \underbrace{Al(OK)_3}_{\text{gelöst.}} + 3\,H_2O.$$

Die in dieser Lösung befindliche salzartige Verbindung des Aluminiumhydroxyds mit Alkalimetall, $Al(OK)_3$, bezeichnet man als *Kaliumaluminat. Starken Alkalien gegenüber* verhält sich demnach das Aluminiumhydroxyd, das im allgemeinen eine *Base* darstellt, wie eine *Säure*. Das dreiwertige *Kation* $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ der Aluminiumsalze geht also in diesem Falle in das dreiwertige *Anion* $[AlO_3]'''$ über (vgl. 82).

2. Man versetze die erhaltene Lösung von *Alkalialuminat* mit *Chlorammonium*lösung. Das Alkalialuminat wird zersetzt und es fällt, besonders beim Erwärmen, wiederum gallertartiges *Aluminiumhydroxyd* aus. 79

$$Al(ONa)_3 + 3\,NH_4Cl = 3\,NaCl + Al(OH)_3 + 3\,NH_3.$$

3. *Ammoniak* bewirkt den gleichen Niederschlag von *Aluminiumhydroxyd* wie Kali- oder Natronlauge; derselbe löst sich jedoch im Überschuß des Ammoniaks *nicht* oder nur zu einer sehr geringen Menge auf. 80

$$2\,(SO_4)_2AlK + 6\,NH_4OH = 2\,Al(OH)_3 + SO_4K_2 + 3\,SO_4(NH_4)_2.$$
$$Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' = Al(OH)_3.$$

Ist Weinsäure oder ein Tartrat vorhanden, so wird dadurch die Fällung des Aluminiumhydroxyds durch Natronlauge und Ammoniak *verhindert*. Grund: Bildung einer komplexen *Aluminiumweinsäure* (vgl. 61). Ähnlich störend wirken Zitronensäure, Zucker und viele andere organische Substanzen.

In Flüssigkeiten, welche *organische Substanzen* enthalten, wie sie oft im physiologischen Laboratorium zur Untersuchung gelangen, gelingt die Fällung bzw. der Nachweis des Aluminiums deshalb erst, wenn die betreffenden organischen Substanzen durch Glühen zerstört sind.

4. *Ammonsulfid* bewirkt den gleichen Niederschlag von $Al(OH)_3$, unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff. 81

$$2\,(SO_4)_2AlK + 3\,(NH_4)_2S + 6\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + SO_4K_2 + 3\,SO_4(NH_4)_2 + 3\,H_2S.$$

Die Fällung von Aluminiumhydroxyd erfolgt in diesem Falle deswegen, weil das Reagenz, das Ammonsulfid, in seiner wässerigen Lösung *zum Teil* in Schwefelwasserstoff und *Ammoniumhydroxyd* gespalten ist.

$$(NH_4)_2S + 2\,H_2O = 2\,NH_4OH + H_2S$$

Das abgespaltene NH_4OH bewirkt dann die Fällung des $Al(OH)_3$.

Chrom. Cr. 52,0.

Vorkommen: *Chromit* (*Chromeisenstein*) $Cr_2O_3 \cdot FeO$; *Rotbleierz* CrO_4Pb.

Allgemein chemisches Verhalten: Das *Chrom* ist ein glänzendes, weißes, sprödes, sehr hartes Metall von der Dichte 7,0. Es löst sich in Salzsäure zu *Chromochlorid* $CrCl_2$ und *Chromichlorid* $CrCl_3$, von denen ersteres an der Luft durch Oxydation bald gleichfalls in $CrCl_3$ übergeht. Das Chrom vermag eine sehr verschiedene Wertigkeit anzunehmen; für die Analyse kommen nur in Betracht die gewöhnlichen Chromsalze, die *Chromiverbindungen*, in denen es als *dreiwertiges*, und die Chromsäuresalze, die *Chromate*, in denen es als *sechswertiges* Element fungiert. Die Chromiverbindungen sind grün gefärbt, zuweilen auch violett, die Chromate gelb bis rot. Das den Chromiverbindungen zugrunde liegende *dreiwertige* Chrom bildet mit Hydroxyl eine schwache *Base* $Cr(OH)_3$, das *sechswertige* Chrom hingegen mit Sauerstoff ein *Säureanhydrid* CrO_3, von dem sich die Chromate ableiten. Beide Klassen der Chromverbindungen sind durch Oxydation bzw. Reduktion leicht ineinander überführbar.

Als Typen dieser Körper mögen dienen:

Chromiverbindungen:			Chromate:	
$Cr(OH)_3$	Cr_2O_3	$CrCl_3$	CrO_4K_2	$Cr_2O_7K_2$
Chromhydroxyd	Chromoxyd	Chromchlorid	Kaliumchromat	Kaliumdichromat, saures chromsaures Kalium
blaugrün	grün	gelöst: grün wasserfrei: rötlich	gelb	rot

Chromverbindungen in der Heilkunde: Von den Verbindungen des Chroms wird fast nur das *Chromsäureanhydrid*, CrO_3, dunkelrot gefärbte hygroskopische Kristalle (meist als „Chromsäure" bezeichnet, Acidum chromicum), in der Medizin *äußerlich* als tiefgehendes Ätzmittel benutzt, in Substanz wie in konzentrierter Lösung; in der **Zahnheilkunde** in verdünnter Lösung zuweilen auch als Styptikum bei heftigen Blutungen.

Im allgemeinen ähnlich, aber viel milder, wirkt das *Kaliumdichromat*, das rote chromsaure Kalium, $Cr_2O_7K_2$ (Kalium dichromicum).

Reaktionen der Chromisalze. Chromjon $Cr^{\cdots}$

Versuchsmaterial: *Chromalaun*, $(SO_4)_2CrK + 12\,H_2O$.

Aus einer Lösung, etwa 1:50, fällt

1. *Natriumhydroxyd* und *Kaliumhydroxyd* grünes *Chromhydroxyd*, $Cr(OH)_3$. 82

a) $2\,(SO_4)_2CrK + 6\,NaOH = SO_4K_2 + 3\,SO_4Na_2 + 2\,Cr(OH)_3$.

Bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels löst das $Cr(OH)_3$ sich zu einer klaren grünen, bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Flüssigkeit *auf*.

β) $Cr(OH)_3 + 3\,NaOH = \underbrace{Cr(ONa)_3}_{\text{löslich}} + 3\,H_2O$.

$Cr(OH)_3 + 3\,OH' = CrO_3''' + 3\,H_2O$.

Beim Kochen der verdünnten Lösung fällt hingegen der größte Teil, unter Umständen alles $Cr(OH)_3$ wieder aus.

Die lösliche Verbindung $Cr(ONa)_3$, das *Natriumchromit*, ist das Analogon zum *Natriumaluminat* $Al(ONa)_3$ (78); Chromhydroxyd verhält sich also, genau wie Aluminiumhydroxyd, starken Basen gegenüber wie eine *Säure;* es bildet salzartige lösliche Verbindungen, die sog. *Chromite*.

2. *Ammoniak* als Fällungsmittel erzeugt den gleichen Niederschlag $Cr(OH)_3$. Dieses wird jedoch von etwaigem Überschuß des Ammons *nicht* oder nur spurenweise gelöst. 83

$$2\,(SO_4)_2CrK + 6\,NH_3 + 6\,H_2O = 2\,Cr(OH)_3 + SO_4K_2 + 3\,SO_4(NH_4)_2.$$

$$Cr^{\cdots} + 3\,OH' = Cr(OH)_3.$$

3. *Ammonsulfid* gibt, aus dem in 81 angeführten Grunde, ebenfalls den grünen Niederschlag von *Chromhydroxyd*, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels. 84

Überführung von Chromiverbindungen in Chromate. Oxydation von Chromiverbindungen.

a) *auf trockenem Wege.* 85

Man fälle zunächst aus Chromalaunlösung mittels Ammoniak eine *etwas größere* Menge von *Chromhydroxyd*, filtriere den Niederschlag ab und wasche aus. Man nehme denselben vom Filter, trockne ihn auf einem Porzellantiegeldeckel durch vorsichtiges Hin- und Herbewegen der Bunsenflamme unter dem Deckel und mische alsdann den trockenen Rückstand mit dem 4—5fachen eines Gemenges von 3 Teilen trockener Soda und 1 Teil gepulverten Salpeters oder noch besser 2 Teilen trockener Soda und eines Teiles (für sich gesondert gepulverten) Kaliumchlorats.

Das Gemisch wird in einem Porzellantiegel bei gelinder Glühhitze geschmolzen, bis die Schmelze eine gelbe Farbe angenommen

hat. Alsdann ist die Überführung des Chromhydroxyds in Chromat, in diesem Falle Natriumchromat, vollendet.

$$2\,Cr(OH)_3 + 3\,NO_3K + 2\,CO_3Na_2 = 2\,CrO_4Na_2 + 3\,NO_2K + 2\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

Nach dem Abkühlen des die Chromatschmelze enthaltenden Porzellantiegels taucht man diesen mit der Schmelze in einem Becherglase mit ca. 50 cc Wasser völlig unter und erhitzt das Ganze, bis sich die Schmelze klar gelöst hat. Die gelbe Lösung der Schmelze versetze man mit Essigsäure, bis das Aufbrausen beendigt und die gelbe Farbe in eine rotgelbe übergegangen ist. In der Flüssigkeit befindet sich jetzt das Natriumsalz der Dichromsäure, $Cr_2O_7Na_2$, gekennzeichnet durch die rotgelbe Farbe.

$$2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot} = Cr_2O_7'' + H_2O.$$

Die analytischen Reaktionen der Salze dieser Dichromsäure sind übrigens dieselben wie die der Salze der gewöhnlichen Chromsäure.

Die so erhaltene Lösung teile man zum Nachweis des entstandenen Chromats in zwei Teile.

Reaktionen der Chromsäure. CrO_4'' Jon.

86 *Zu dem ersten Teile setze man *Bleiacetat*. Es fällt gelbes *Bleichromat*, unlöslich in Essigsäure und auch in verdünnter Salpetersäure. (Vgl. 18.)

$$CrO_4Na_2 + (C_2H_3O_2)_2Pb = CrO_4Pb + 2\,C_2H_3O_2Na.$$
$$CrO_4'' + Pb^{\cdot\cdot} = CrO_4Pb.$$

87 *Zu dem zweiten setze man *Baryumchlorid*. Es fällt gelbes *Baryumchromat*. (Vgl. 130.)

$$CrO_4Na_2 + BaCl_2 = CrO_4Ba + 2\,NaCl.$$
$$CrO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} = CrO_4Ba.$$

b) *auf nassem Wege.*

8 *Man versetze ein wenig Chromhydroxyd oder auch ein gelöstes Chromisalz mit überschüssiger Natronlauge und füge etwas Bleisuperoxyd, PbO_2, hinzu. Nach kurzem Kochen des Gemenges ist das in der alkalischen Flüssigkeit zunächst enthaltene *Chromit* (82) in *Chromat* übergegangen.

$$\alpha)\ 2\,Cr(OH)_3 + 3PbO_2 + 10NaOH = 2CrO_4Na_2 + 3Pb(ONa)_2 + 8H_2O.$$

Man verdünnt etwas, filtriert ab und erhält aus dem *gelben* Filtrat nach *Übersättigen mit Essigsäure* einen gelben Niederschlag von *Bleichromat*, als Beweis der Anwesenheit des Chroms.

$$\beta) \quad 2\,CrO_4Na_2 + 3\,Pb(ONa)_2 + 12\,C_2H_3O_2 \cdot H = 2\,CrO_4Pb + (C_2H_3O_2)_2Pb + 10\,C_2H_3O_2Na + 6\,H_2O.$$

Scharfe und bequeme Reaktion; sie ist weniger zur *Trennung* des Chroms von andern Körpern geeignet, als zur *raschen Prüfung*, ob in einer Substanz Chrom überhaupt *vorhanden* ist.

Überführung von Chromaten in Chromiverbindungen. Reduktion der Chromsäure.

Man löse einige Decigramme *rotes* chromsaures Kalium, 89
Kaliumdichromat, $Cr_2O_7K_2$, in etwa 50 cc Wasser und versetze mit einer Lösung von *schwefliger Säure*, SO_2, bis unter schwachem Erwärmen die Flüssigkeit rein grün geworden ist. Die Chromsäure ist jetzt zu Chromisalz *reduziert*, während durch den Sauerstoff der Chromsäure die schweflige Säure zu Schwefelsäure *oxydiert* wurde.

$$Cr_2O_7K_2 + 4\,SO_2 = (SO_4)_3Cr_2 + SO_3K_2.$$

Setzt man zu der grünen Lösung Ammoniak im Überschuß, so fällt jetzt aus derselben Chromhydroxyd, $Cr(OH)_3$, aus (Versuch 83).

Ebenso wie mit schwefliger Säure läßt sich die Chromsäure 90
auch mit *Schwefelwasserstoff*, unter gleichzeitiger Abscheidung von *Schwefel*, zu Chromisalz reduzieren.

$$Cr_2O_7Na_2 + 3\,H_2S + 8\,HCl = 2\,CrCl_3 + 2\,NaCl + 7\,H_2O + 3S$$
$$Cr_2O_7'' + 14\,H^{\cdot} + 3\,S'' = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7\,H_2O + 3\,S.$$

Eisen [Ferrum]. Fe. 55,8.

Vorkommen. Als Oxyd: *Roteisenstein* (*Eisenglanz*) Fe_2O_3; *Magnetit* (*Magneteisenstein*) Fe_3O_4. Als Hydroxyd: *Brauneisenstein*, *Raseneisenstein*. Als Karbonat: *Spateisenstein* CO_3Fe. Als Sulfid: *Pyrit* (*Schwefelkies*, *Eisenkies*) FeS_2.

Allgemein chemisches Verhalten: Metallisches Eisen, im reinsten Zustande ein weißes, sehr dehnbares Metall der Dichte 7,9, löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung leicht, und zwar zur *Ferro*verbindung auf. Das Eisen bildet nämlich vornehmlich zwei verschiedene Arten von Verbindungen. In den Verbindungen *niederer* Oxydationsstufe, den Eisenoxydul- oder *Ferro*verbindungen erscheint das Eisen als *zweiwertiges*, in den Körpern *höherer* Oxydationsstufe, den Eisenoxyd- oder *Ferri*verbin-

dungen hingegen als *dreiwertiges* Element. Beide Gruppen von Körpern lassen sich durch Oxydation bzw. Reduktion *sehr leicht* ineinander überführen. So genügt zur wenigstens teilweisen Oxydation der Ferroverbindungen bereits die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, zur Reduktion der Ferriverbindungen das Sonnenlicht.

II Ferroverbindungen, Fe.			III Ferriverbindungen, Fe.		
$Fe(OH)_2$ Ferrohydroxyd, Eisenhydroxydul	SO_4Fe Ferrosulfat, (Eisenvitriol)	$FeCl_2$ Ferrochlorid, Eisenchlorür	$Fe(OH)_3$ Ferrihydroxyd, Eisenhydroxyd	Fe_2O_3 Eisenoxyd	$FeCl_3$ Ferrichlorid, Eisenchlorid

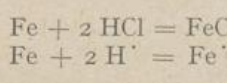
Eisenverbindungen in der Heilkunde: Salze des Eisens mit den verschiedensten Säuren anorganischer und organischer Natur dienen *innerlich* gegen die weitverbreitete Chlorose und die verschiedenen Arten der Anämie. Zu gleichem Zwecke wird Eisen „in organischer Bindung", z. B. in Kombination mit Eiweißstoffen usw., in fast unzähligen Präparaten empfohlen.

Äußerlich dienen Lösungen von *Ferrichlorid* (95), $FeCl_3$ (Liquor Ferri sesquichlorati) als blutstillendes Mittel.

Das unreine *Ferrosulfat*, $SO_4Fe + 7\,H_2O$, der rohe „*Eisenvitriol*" (Ferrum sulfuricum crudum), blaugrüne, leicht lösliche Kristalle darstellend, wird seiner Billigkeit wegen oft als Desinfektionsmittel benutzt. Hierbei wirkt der Eisenvitriol schwach antiseptisch, in der Hauptsache aber nimmt er durch chemische Umsetzungen den üblen Geruch von Schwefelwasserstoff usw. weg.

Versuchsmaterial: *Metallisches Eisen, Eisenfeile, Fe.*

91 Man erhitze in einem Kochkölbchen eine starke Messerspitze Eisenfeile mit verdünnter Salzsäure. Es entwickelt sich Wasserstoff.



$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2.$$
$$Fe + 2\,H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H_2.$$

Durch beigemengte, aus dem Kohlenstoffgehalt des Eisens herrührende Kohlenwasserstoffe, sowie durch aus Verunreinigungen des Eisens gebildete Schwefel-, Phosphor-, Silizium-Wasserstoffverbindungen zeigt das Gas einen charakteristischen übien Geruch.

Man erhitze so lange, bis die Gasentwicklung aufgehört hat; es muß alsdann noch etwas ungelöstes Eisen vorhanden sein, andernfalls wäre noch Eisen hinzuzusetzen. Die Flüssigkeit wird von dem ungelösten Eisen abfiltriert und die klare, blaßgrünliche, jetzt lediglich *Ferro*chlorid, Eisen*chlorür*, enthaltende Lösung in zwei Teile geteilt. Der eine dient zur Anstellung der Reaktionen auf Ferroverbindungen, der andere zur späteren Überführung in Ferrisalzlösungen.

Reaktionen auf Eisen.

a) auf Ferroverbindungen. $Fe^{\cdot\cdot}$

1. Man versetze ein wenig der Lösung mit *Natriumhydroxyd*, 92
eine andere Probe derselben mit *Ammoniak*. In jedem Falle erscheint ein grünlichweißer Niederschlag von *Ferrohydroxyd, Eisenhydroxydul*, $Fe(OH)_2$, der jedoch an der Luft rasch seine Farbe ändert, nachdunkelt und schließlich in rotbraunes Eisenhydroxyd, $Fe(OH)_3$, übergeht.

$$SO_4Fe + 2\,NaOH = SO_4Na_2 + Fe(OH)_2$$
$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Fe(OH)_2.$$

2. Man versetze eine Probe mit *Schwefelammonium*. Es fällt 93
schwarzes *Ferrosulfid*, FeS, Eisensulfür, das sich in Salzsäure leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst.

$$SO_4Fe + (NH_4)_2S = FeS + SO_4(NH_4)_2$$
$$Fe^{\cdot\cdot} + S'' = FeS.$$

*3. *Ferricyankalium* (*rotes Blutlaugensalz*), $[\overset{III}{Fe}(CN)_6]K_3$, erzeugt, 94
noch in sehr stark verdünnten Lösungen, einen *tiefblauen* Niederschlag von *Ferroferricyanid* (Turnbull's Blau).

$$3\,\overset{II}{SO_4Fe} + 2\,[\overset{III}{Fe}(CN)_6]K_3 = [\overset{III}{Fe}(CN)_6]_2\overset{II}{Fe}_3 + 3\,SO_4K_2.$$

Überführung in Ferrisalz. (*Oxydation des Ferrosalzes.*) 95

Den zurückgestellten Teil der Ferrochloridlösung versetze man mit einigen cc konzentrierter Salzsäure und einigen cc *konzentrierter* Salpetersäure oder statt letzterer mit einer starken Messerspitze festen Kaliumchlorats, ClO_3K, (siehe 74) und erhitze. Die blaßgrüne Farbe der Flüssigkeit geht dabei in eine *rotgelbe* über, die charakteristische Farbe des Ferrichlorids, $FeCl_3$, und gleichzeitig entweicht bei Verwendung von Salpetersäure Stickstoffoxyd bzw. NO_2.

$$3\,\overset{II}{FeCl_2} + NO_3H + 3\,HCl = 3\,\overset{III}{FeCl_3} + NO + 2\,H_2O.$$

Oxydations- und Reduktionsvorgänge. 96

Die eben vollzogene Überführung des Ferrochlorids, $\overset{II}{FeCl_2}$, in Ferrichlorid, $\overset{III}{FeCl_3}$, kann, da das Wirksame auch in der Mischung

von Salzsäure und Salpetersäure *freies Chlor* ist (vgl. 39), durch das Schema

$$2\,\overset{II}{FeCl_2} + Cl_2 = 2\,\overset{III}{FeCl_3} \qquad (1)$$

dargestellt werden, wie denn diese Überführung auch durch Einleiten von freiem Chlor in eine Ferrochloridlösung bewirkt werden kann.

Eine solche Überführung eines Metalls aus der *niederen* Wertigkeitsstufe in die *höhere* nennen wir eine *Oxydation*. Dieser Ausdruck ist im vorliegenden Falle eigentlich nicht zutreffend, denn Sauerstoff hat, wie die Gleichung (1) zeigt, bei dem Vorgang nicht mitgewirkt.

Die übliche Bezeichnung solcher Vorgänge als *Oxydationsvorgänge* entspringt der Überlegung, daß beispielsweise das *niedere* Chlorid, in unserem Falle $FeCl_2$, dem Ferrohydroxyd $\overset{II}{Fe}(OH)_2$ bzw. dem Oxydul $\overset{II}{Fe}O$ entspricht, das höhere Chlorid, $FeCl_3$, dem Ferrihydroxyd $\overset{III}{Fe}(OH)_3$ bzw. dem Oxyd Fe_2O_3, Körpern, die sich allerdings im Sauerstoffgehalt voneinander unterscheiden. — Weiter aber zeigt die Erfahrung, daß der gleiche Übergang aus einer niederen Chloridationsstufe in eine höhere auch wirklich *durch Vermittlung des Sauerstoffs* erfolgen kann. Denn läßt man salzsaure Ferrochloridlösung längere Zeit an der Luft stehen, so ist sie auch ohne Zufuhr von freiem Chlor durch den Sauerstoff der Luft allmählich in Ferrichloridlösung übergegangen.

Man kann diesen Vorgang in folgenden zwei, nebeneinander verlaufenden Phasen sich abspielend denken:

$$\alpha)\ 2\,\overset{II}{FeCl_2} + O = O\left\langle\begin{matrix}\overset{III}{FeCl_2}\\ \overset{III}{FeCl_2}\end{matrix}\right. \qquad \beta)\ O\left\langle\begin{matrix}\overset{III}{FeCl_2}\\ \overset{III}{FeCl_2}\end{matrix}\right. + 2\,HCl = 2\,\overset{III}{FeCl_3} + H_2O.$$

Analog läßt sich von dem der Oxydation entgegengesetzten Vorgang, den man in der Chemie als *Reduktionsvorgang* bezeichnet, sagen, daß die Reduktion häufig mit einer *Entziehung von Sauerstoff* verbunden ist, aber nicht in allen Fällen. So heißt beispielsweise die Überführung von Ferrichlorid in Ferrochlorid durch „nascierenden" Wasserstoff (Zink und Säure)

$$2\,\overset{III}{FeCl_3} + H_2 = 2\,\overset{II}{FeCl_2} + 2\,HCl \qquad (2)$$

gleichfalls eine „Reduktion", obgleich kein Sauerstoff hierbei entzogen wird.

Wir können also allgemein sagen: es bedeutet

Oxydation: manchmal Sauerstoffzufuhr, immer jedoch Übergang in eine höhere Wertigkeitsstufe;
Reduktion: manchmal Sauerstoffverlust, immer jedoch Übergang in eine niedere Wertigkeitsstufe.

Vom Standpunkte der Jonenlehre würde man, da die Wertigkeitszahl der Zahl der Jonenladungen entspricht (vgl. 52), dies folgendermaßen ausdrücken:

Oxydation eines Jons ist Vermehrung oder Aufnahme positiver Ladungen;
Reduktion eines Jons ist Verminderung oder Abgabe positiver Ladungen.

Die in obigen Gleichungen (1) und (2) behandelten Oxydations- und Reduktionsvorgänge zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wären in Jonengleichungen folgendermaßen zu formulieren:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + \overset{(\cdot\cdot\prime\prime)}{Cl_2} = 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Cl' \qquad (1)$$
$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot}$$

Das Eisenjon hat im ersten Falle, bei seiner *Oxydation*, eine positive Ladung *aufgenommen*, im zweiten Falle, bei seiner *Reduktion*, eine positive Ladung *abgegeben*.

b) auf Ferriverbindungen. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$

Man verwende Anteile der in (95) dargestellten Ferrichloridlösung.

1. Man versetze je einen Teil mit *Natronlauge* bzw. *Ammoniak* im Überschuß. Es fällt in beiden Fällen rotbraunes flockiges *Ferrihydroxyd*, $Fe(OH)_3$. 97

$$FeCl_3 + 3\,NaOH = Fe(OH)_3 + 3\,NaCl.$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' = Fe(OH)_3.$$

Die Fällung tritt nicht ein, wenn die Lösung *Weinsäure*, Zitronensäure und andere organische Stoffe enthält. Über den Grund siehe bei Aluminium (80).

2. *Schwefelwasserstoff* fällt nicht, aber die gelbe oder braune Lösung des Ferrisalzes wird *entfärbt* unter Bildung von Ferrosalz und Abscheidung von Schwefel. *Schwefelwasserstoff ist ein Reduktionsmittel*, vgl. bei Chromsäure (90). 98

$$2\,\overset{III}{FeCl_3} + H_2S = 2\,\overset{II}{FeCl_2} + 2\,HCl + S.$$
$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2S = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S + 2\,H^{\cdot}$$

3. *Schwefelammonium* fällt, gerade wie in Versuch 93, schwarzes Ferrosulfid, FeS, jedoch im Gemenge mit Schwefel, der dem gleichzeitigen Reduktionsvorgang (98) entstammt. 99

$$2\,FeCl_3 + 3\,(NH_4)_2S = 6\,NH_4Cl + 2\,FeS + S$$
$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,S'' = 2\,Fe\,S + S.$$

*4. *Ferrocyankalium* (*gelbes Blutlaugensalz*) fällt *Berlinerblau*, $Fe_7(CN)_{18}$, einen dunkelblauen, in verdünnten Säuren ganz unlöslichen Körper. 100

$$4\,\overset{III}{FeCl_3} + 3\,\overset{II}{[Fe(CN)_6]K_4} = \overset{II}{[Fe(CN)_6]_3}\overset{III}{Fe_4} + 12\,KCl.$$

5. *Ferricyankalium* (*rotes Blutlaugensalz*) fällt nicht, sondern bringt nur eine braune *Färbung* von *löslichem Ferri-ferricyanid* hervor. 101

Ferrocyankalium, $[(CN)_6\overset{II}{Fe}]K_4$, und Ferricyankalium, $[(CN)_6\overset{III}{Fe}]K_3$, sind Kaliumsalze eigentümlicher *komplexer Säuren*, der Ferrocyanwasserstoffsäure, $[\overset{II}{Fe}(CN)_6]H_4$, und der Ferricyanwasserstoffsäure, $[\overset{III}{Fe}(CN)_6]H_3$. Das in dem Komplex $[Fe(CN)_6]$ enthaltene Eisen ist (vgl. 58, 59, 60) darin gewissermaßen maskiert; es kann, da es in der Lösung der Verbindung nicht mehr als gewöhnliches Eisenjon vorhanden ist, auch durch die gewöhnlichen Reagentien auf Eisen ohne weiteres nicht nachgewiesen werden. *Man überzeuge sich hiervon, indem man eine Lösung von Blutlaugensalz mit Schwefelammonium* (93) *versetzt. Es tritt keine Fällung von schwarzem FeS ein.* Erst nachdem, etwa durch Glühen oder längeres Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, das Cyan entfernt und somit der Komplex $[Fe(CN)_6]$ zerfallen ist, gelingt der Nachweis, daß Eisen in den beiden Blutlaugensalzen vorhanden ist.

Der weitgehende Einfluß der Komplexbildung zeigt sich auch in anderer, *physiologischer* Beziehung. Cyanjon, CN', in Form des Cyanwasserstoffs (Blausäure) und der Cyanide ist äußerst giftig. Tritt die giftige Gruppe CN aber in den Komplex $[Fe(CN)_6]$ ein, so schwindet diese physiologische Eigentümlichkeit: *gelbes wie rotes Blutlaugensalz sind ungiftig.*

102 *6. Einen Teil der Lösung versetze man mit *Kaliumsulfocyanat* (*Schwefelcyankalium, Rhodankalium*), CNSK. Es entsteht eine dunkelblutrote Färbung von Eisenrhodanid, Ferrisulfocyanat $(CNS)_3\overset{III}{Fe}$.

$$FeCl_3 + 3\,CNSK = 3\,KCl + (CNS)_3Fe$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,CNS' = (CNS)_3Fe.$$

Die beiden Reaktionen 100 und 102, die Bildung von *Berlinerblau* und rotem *Eisenrhodanid*, sind die schärfsten auf Eisen, die wir besitzen. Es darf jedoch nie außer acht gelassen werden, daß sie nur dann eintreten, wenn das Eisen im *Oxydzustande*, als $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, vorhanden ist. Man hat also bei der Ausführung dieser Prüfungen auf Eisen jedesmal durch vorherige oxydierende Behandlung der Probeflüssigkeit (Kochen mit Salpetersäure oder auch mit Wasserstoffsuperoxyd) dafür Sorge zu tragen, daß dieser Bedingung genügt ist.

103 Massenwirkung und chemisches Gleichgewicht.

Man wiederhole den Versuch 102 in folgender Weise. Man verdünne 2—3 Tropfen der Ferrichloridlösung mit etwa 50 cc Wasser und setze dazu etwa 10 Tropfen Kaliumsulfocyanatlösung. Die entstandene rote Flüssigkeit, die gegebenenfalls noch so weit zu verdünnen ist, daß sie hellrot erscheint, verteile man in zwei Reagierzylinder zu gleichen Teilen. Der eine Teil bleibt zum Vergleiche unverändert stehen, zu dem anderen setze man einen

größeren Überschuß, etwa 5—10 cc Kaliumsulfocyanat. *In dem zweiten Teil wird eine viel tiefere Rötung auftreten.*

Die Stärke der Rötung hängt direkt von dem Gehalt der Lösung an Ferrisulfocyanat ab. Daher lehrt uns dieser einfache Versuch zweierlei:

Erstens erkennen wir aus ihm, daß in der zuerst hergestellten Lösung, in der die von der Gleichung

$$FeCl_3 + 3\,CNSK = (CNS)_3Fe + 3\,KCl \qquad (1)$$

stöchiometrisch geforderte Menge Kaliumsulfocyanat sicher bereits vorhanden war, trotzdem *nicht alles vorhandene Eisenchlorid in Eisensulfocyanat übergeführt wurde.*

Die Reaktion war also nicht vollständig von der linken nach der rechten Seite hin verlaufen, an einem gewissen Punkt war sie stehen geblieben, in einen Ruhezustand getreten.

Eine so sich abspielende Reaktion nennt man im Gegensatz zu Reaktionen, die, wie beispielsweise die Fällung des Eisenhydroxyds durch Natronlauge (97),

$$FeCl_3 + 3\,NaOH = Fe(OH)_3 + 3\,NaCl$$

vollständig quantitativ von der einen nach der anderen Seite verlaufen, eine *unvollständig verlaufende*. Den Ruhezustand, in den sie schließlich gelangt, bezeichnet man als den *Gleichgewichtszustand*. Es stellt sich bei diesen Vorgängen ein „*chemisches Gleichgewicht*" ein.

In einem solchen Gleichgewicht sind dann alle Körper enthalten, die aus den Ausgangsmaterialien entstehen können, aber auch noch ein Teil des unveränderten Ausgangsmaterials; in unserem Falle existieren also nach Gleichung (1) *nebeneinander* in der Lösung die vier Stoffe:

$$FeCl_3;\ CNSK;\ (CNS)_3Fe;\ KCl.$$

Zweitens zeigt uns der obige Versuch, daß in dem zweiten Teile der Lösung eine *erneute Bildung von Ferrisulfocyanat* durch *Hinzufügen einer weiteren Menge einer der reagierenden Substanzen*, des Kaliumsulfocyanats, erfolgt ist. Das zunächst vorhandene Gleichgewicht wurde also *gestört* und es stellte sich nach dem Zusatz ein *neues Gleichgewicht* mit *anderem* Gehalt an Eisenrhodanid ein. Die Menge der einzelnen im Gleichgewicht gebildeten Stoffe hängt also von der Menge, der *Masse der reagierenden* Substanzen ab.

Der Verlauf einer chemischen Umsetzung ist demnach, und dies 104
gilt allgemein, nicht nur bedingt von der Natur und der chemischen Verwandtschaft der reagierenden Stoffe, ihrer „Affinität", sondern er regelt sich weiter nach den bei der Reaktion vorhandenen Massen der wirkenden Substanzen. Dies ist die Lehre von *Berthollet*, die Lehre von der *chemischen Massenwirkung*.

Die meisten Reaktionen der analytischen Chemie, auch die meisten der bis hierhin behandelten, sind, praktisch wenigstens, *vollständig* verlaufende. Alle diejenigen Reaktionen verlaufen nämlich *vollständig* von der einen zur anderen Seite des Reaktionsschemas, bei denen im Laufe der Reaktion ein Reaktionsprodukt, sei es durch Unlöslichkeit, sei es durch Übergang in den gasförmigen Zustand, aus dem flüssigen

Reaktionsgemisch völlig *ausscheidet*. Die meisten analytischen Reaktionen gründen sich aber eben auf *Ausscheiden unlöslicher Körper* oder auf *Austreiben gasförmiger*.

Für die meisten analytischen Reaktionen ist daher das *Gleichheitszeichen* angebracht, das beispielsweise in dem Schema

$$CO_3Ca + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

andeuten soll, daß vor der Reaktion nur Calciumkarbonat und Salzsäure, nach der Reaktion nur Calciumchlorid vorhanden ist, da die Kohlensäure, als gasförmig, entwich. Die Reaktion mußte deshalb *vollständig* verlaufen.

Bei den anderen, unvollständig verlaufenden, zu einem *Gleichgewicht* führenden Reaktionen hingegen, die in der Analyse auch eine Rolle spielen, bei denen also *keine* oder nur eine *teilweise Ausscheidung eines Reaktionsproduktes* stattfindet, pflegt man sehr zweckmäßig das Gleichheitszeichen durch einen *Doppelpfeil* zu ersetzen, z. B. bei obiger Reaktion

$$FeCl_3 + 3\,CNSK \rightleftharpoons (CNS)_3Fe + 3\,KCl.$$

Ein solcher Doppelpfeil bringt dann unsere oben beobachtete Tatsache direkt zum Ausdruck, daß man das Gleichgewicht durch eine Änderung der Menge der reagierenden Substanzen beliebig von einer Seite zur anderen verschieben kann, also alle vier Körper in ihm nebeneinander vorhanden sind.

---

105 Durch messende Prüfung solcher unvollständig verlaufender Reaktionen (auch „*umkehrbare*" Reaktionen genannt) hat man die in (104) qualitativ angedeutete Lehre von der chemischen Massenwirkung mathematisch überraschend einfach formulieren können.

Verläuft ein umkehrbarer Vorgang nach dem allgemeinen Schema

$$A + B \rightleftharpoons C + D \qquad (1)$$

und nennt man die *nach Eintritt des Gleichgewichts* vorhandenen Konzentrationen[1]) der einzelnen Bestandteile a, b, c, d, so gilt die Beziehung

$$\frac{a \cdot b}{c \cdot d} = K \qquad (2)$$

Es bedeutet hier K eine Zahlengröße, die für jede Reaktion charakteristisch ist und die *bei allen Konzentrationsänderungen konstant bleibt*, so lange Temperatur und Druck sich nicht ändern. Mögen sich die Konzentrationen selbst ändern: das *Verhältnis ihrer Produkte bleibt das gleiche*. Diese Gleichung (2) stellt die einfachste, für unsere Überlegungen aber zunächst ausreichende Form des *Massenwirkungsgesetzes* von *Guldberg* und *Waage* dar.

Ersetzen wir nunmehr, zur Anwendung auf unseren speziellen Fall, obiges Schema (1) durch unsere Reaktionsgleichung

---

[1]) Unter „*Konzentration*" einer Substanz versteht man die in der *Volumeneinheit*, dem Liter oder dem Kubikzentimeter, von derselben enthaltenen Menge, ausgedrückt nicht in Grammen, sondern in chemischem Maß, in Gramm-Molekeln, *Molen*.

$$\underset{a}{FeCl_3} + 3\,\underset{b}{CNSK} \rightleftharpoons \underset{c}{(CNS)_3Fe} + 3\,\underset{d}{KCl}$$

so sehen wir[1]) unmittelbar aus (2), daß bei willkürlicher Vergrößerung der Konzentration b (durch Hinzufügung von CNSK nach Eintritt des ersten Gleichgewichts) die Konstanz von K nur dadurch erhalten bleiben kann, daß sich der Faktor a, die Konzentration des $FeCl_3$, verkleinert. Dies kann aber nur dadurch erfolgen, daß anderseits die Konzentration c (und d), also *die Menge des roten Eisensulfocyanats*, nach dem erneuten Zusatz von CNSK zunimmt, genau entsprechend unserer obigen direkten Beobachtung.

Mangan. Mn. 54,9.

Vorkommen: Als Oxyd: Braunstein (*Pyrolusit*) MnO_2, *Braunit* Mn_2O_3, *Hausmannit* Mn_3O_4. Als Hydroxyd: *Manganit* MnO(OH). Als Karbonat: *Manganspat* CO_3Mn u. a.

Allgemein chemisches Verhalten: Metallisches Mangan, weiß, hart, von der Dichte 7,2, wird von verdünnten Säuren, besonders leicht von Salpetersäure, zu Manganosalz gelöst. Das Mangan zeigt in seinen Verbindungen einen sehr starken Wechsel der Wertigkeit. Es erscheint als 2-, 3-, 4-, 6- und 7-wertiges Element. Das 2- und 3-wertige Mangan bildet mit Sauerstoff *basische*, das 4-, 6- und 7-wertige mit Sauerstoff *saure* Körper.

Manganosalze in Lösung blaßrötlich			Manganiverbindungen braun	Manganite braun
$\overset{II}{Mn}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ Manganhydroxydul	$\overset{II}{CO_3Mn}$ Mangankarbonat	$\overset{II}{MnCl_2}$ Manganochlorid, Manganchlorür	$\overset{III}{Mn(OH)_3}$ Manganihydroxyd	$\overset{IV}{MnO_2}$ Manganigsäureanhydrid (Mangansuperoxyd)

[1]) Eine Bemerkung darf, um Mißverständnissen vorzubeugen, nicht unterdrückt werden. Die einfache Gleichung (2) gilt nur für den speziellen Fall, daß in der *Reaktionsgleichung* von den Körpern A und B *je eine Molekel* auftreten und daß aus ihnen bei völligem Umsatz auch *je eine Molekel* C und D entsteht.

Treten aber *in der Reaktionsgleichung* von der *gleichen Molekelart* zwei oder mehrere Molekeln auf, so ist in der *Massenwirkungsgleichung* die *Konzentration* dieser Molekelart in die zweite bzw. die entsprechend höhere *Potenz* zu erheben.

Auf Grund der *Reaktionsgleichung* 102 müßte also die *Massenwirkungsgleichung* für die Eisenrhodanidbildung in Wirklichkeit lauten

$$\frac{a \cdot b^3}{c \cdot d^3} = K.$$

Für die Schlußfolgerungen des Textes genügt uns aber die Verwendung der einfachen Gleichung (2).

Manganate (grün)	Permanganate (rot)
$\overset{VI}{Mn}O_4K_2 = \overset{VI}{Mn}\begin{matrix}O\\O\\OK\\OK\end{matrix}$	$\overset{VII}{Mn}O_4K = \overset{VII}{Mn}\begin{matrix}=O\\=O\\=O\\-OK.\end{matrix}$
Kaliummanganat, Mangansaures Kalium	Kaliumpermanganat, Übermangansaures Kalium

Manganverbindungen in der Heilkunde: Mangansalze, meist das *Karbonat* CO_3Mn (Manganum carbonicum) (siehe Versuch 109), finden eine allerdings sehr beschränkte *innerliche* Verwendung bei Chlorose und Anämie.

Das Kaliumsalz der Übermangansäure, *Kaliumpermanganat*, MnO_4K (Kalium permanganicum) (siehe Versuch 112) wird seiner stark oxydierenden Wirkung wegen vielfach als desinfizierendes und desodorisierendes Mittel angewendet. Da es schon in einer Verdünnung von 1:1000 die Bakterien abtötet, dient seine verdünnte Lösung häufig als Mundwasser.

Versuchsmaterial: *Manganosulfat* (*Schwefelsaures Manganoxydul*) $SO_4Mn + 7\,H_2O$.

106 1. *Natronlauge*, einer Lösung des Salzes im Überschuß zugesetzt, fällt weißes *Manganhydroxydul*, $Mn(OH)_2$.

$$SO_4Mn + 2\,NaOH = Mn(OH)_2 + SO_4Na_2.$$

An der Luft oxydiert dieses sich rasch höher, zu $\overset{III}{Mn}(OH)_3$ und bräunt sich dadurch.

$$2\,Mn(OH)_2 + O + H_2O = 2\,Mn(OH)_3.$$

107 2. *Ammoniak* bewirkt in neutralen Lösungen eine *teilweise* Fällung des gleichen Niederschlags von $Mn(OH)_2$.

Man versetze die Manganlösung vor dem NH_3-Zusatz mit *Ammonchlorid*. Es entsteht jetzt *keine* Fällung. Beim Stehen an der Luft trübt sich die klare Lösung allerdings, infolge von Oxydation und Ausscheidung von $\overset{III}{Mn}(OH)_3$.

108 *3. *Bromwasser* sowie auch *Wasserstoffsuperoxyd* verändern in der *neutralen* oder *angesäuerten* Manganlösung *nichts*. Macht man die Lösung weiter aber *alkalisch*, durch Zusatz von *Natronlauge* oder auch *Natriumkarbonat*, so fällt ein *schwarzbrauner* Niederschlag von *manganiger Säure*, Manganoxydhydrat, $\overset{IV}{Mn}(OH)_4$.

Empfindliche, zur Fällung des Mangans häufig angewendete Reaktion.

Diese Reaktion zwischen Brom, Mangan und Natronlauge läßt sich in zwei Phasen zerlegen.

Zunächst bildet sich aus Brom und Natriumhydroxyd *Natriumhypobromit*, unterbromigsaures Natrium, BrONa.

$$\alpha)\ Br_2 + 2\,NaOH = \mathit{BrONa} + NaBr + H_2O.$$

Das Natriumhypobromit ist nun ein starkes Oxydationsmittel; es gibt seinen Sauerstoff an das durch das NaOH gleichzeitig gefällte $Mn(OH)_2$ (106) unter Bildung von $Mn(OH)_4$ ab, indem es selbst zu Natriumbromid wird.

$$\beta)\ \overset{II}{Mn}(OH)_2 + BrONa + H_2O = \overset{IV}{Mn}(OH)_4 + NaBr.$$

Selbstverständlich kann bei obiger Reaktion das Bromwasser durch Chlorwasser ersetzt werden (man führe die Reaktion auch in dieser Weise aus); ebenso kann man sich anstatt einer Mischung aus Brom und Natronlauge auch einer fertigen Lösung von *Natriumhypobromit* oder *Natriumhypochlorit* bedienen. Die oben gegebene Ausführungsweise mit Bromwasser ist nur die bequemste.

4. *Natriumkarbonat* oder auch *Ammoniumkarbonat* liefern 109
einen Niederschlag von weißem, an der Luft sich *nicht oxydierenden Mangankarbonat*, CO_3Mn.

$$SO_4Mn + CO_3Na_2 = CO_3Mn + SO_4Na_2$$
$$Mn^{\cdot\cdot} + CO_3'' = CO_3Mn.$$

5. *Schwefelammonium*, $(NH_4)_2S$, bewirkt eine Fällung von 110
gelbrötlichem fleischfarbenem *Manganosulfid*, MnS, leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

$$SO_4Mn + (NH_4)_2S = MnS + SO_4(NH_4)_2$$
$$Mn^{\cdot\cdot} + S'' = MnS.$$

Das MnS ist gleichfalls *leicht löslich in Essigsäure*. Wichtiger Unterschied vom ZnS, das in Essigsäure unlöslich ist. Hierauf gründet sich eine Trennung des Zinks vom Mangan.

Versucht man das frisch gefällte MnS abzufiltrieren, so gelingt dies nicht leicht. Es geht eine Flüssigkeit durch das Filter, die in der Durchsicht oft klar, in der Aufsicht trübe erscheint. In dieser Flüssigkeit ist das Manganosulfid in eigentümlicher Verteilung vorhanden, in *kolloidaler Lösung*. Durch *Erhitzen* der *Fällungsflüssigkeit mit Niederschlag*, unter Zusatz eines *Salzes*, z. B. Ammonacetat, gelingt es, klare Filtrate zu erhalten. Näheres über „kolloidale" Lösungen siehe 113.

Der schärfste analytische Nachweis des Mangans beruht auf der Bildung der charakteristisch gefärbten höheren Oxydationsstufen desselben, der *Mangansäure* und der *Übermangansäure*.

*6. Man mische eine *ganz kleine Spur* Manganosulfat (etwa 111
einen halben Stecknadelkopf oder noch weniger) mit einer Federmesserspitze voll eines Gemenges von drei

Teilen Soda und einem Teil Salpeter und erhitze dieses trockene Gemisch auf einem Platinblech oder einem Porzellantiegeldeckel über der Bunsenflamme bis zum Schmelzen. Nach dem Erkalten zeigt sich die Schmelze intensiv *grün* gefärbt durch Bildung von *mangansaurem Kalium*, MnO_4K_2.

112 *7. Man bringt eine *ganz kleine Spur* Manganosulfat in einen Reagierzylinder mit einigen cc Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke, setzt eine Federmesserspitze voll Bleisuperoxyd, PbO_2, oder auch Mennige, Pb_3O_4, zu und kocht einige Minuten. Dann läßt man absetzen (nicht abfiltrieren!). Die überstehende Flüssigkeit (gegebenenfalls verdünnen!) ist intensiv rot gefärbt durch Bildung von *Übermangansäure*, MnO_4H.

Die im letzten Versuche gebildete Übermangansäure ist in freiem Zustande nicht beständig; wohl ist aber recht beständig ihr Kaliumsalz, das Kaliumpermanganat, MnO_4K, welches in dunkelvioletten, gut ausgebildeten Kristallen fabrikmäßig in großen Mengen hergestellt wird. (S. 56). Dasselbe dient in der Chemie als kräftiges *Oxydationsmittel*. Es führt andere Körper, wie z. B. Eisen aus der Oxydul- in die Oxydstufe über, es oxydiert viele *organische* Substanzen zu *Kohlensäure, Wasser usw.*, während es selbst bei diesen Vorgängen zu *Manganosalz reduziert* wird. Aus diesem Grunde muß die Filtration der in Versuch 112 resultierenden Flüssigkeit vermieden werden. Etwa gebildete Übermangansäure würde leicht durch die organische Substanz (Cellulose) des Filters reduziert werden und dadurch der Wahrnehmung entgehen.

113 **Kolloidale Lösungen.**

Unter *kolloidalen Lösungen*, auch *Pseudolösungen* genannt, versteht man *äußerst feine Suspensionen*, d. h. Aufschlämmungen fester Körper in Wasser. Wegen der außerordentlichen Kleinheit der suspendierten Teilchen lassen sie sich in üblicher Weise, durch Filtration, nicht abtrennen; das Ganze macht vielmehr, auch für das Auge, den Eindruck einer homogenen Lösung. Allerdings mit Unterschieden des Grades. Manche kolloidale Lösung erscheint dem Auge völlig klar, im auf- wie im durchfallenden Lichte; andere Pseudolösungen sind nur im durchfallenden Lichte durchsichtig, im *auffallenden* Lichte erscheinen sie mehr oder weniger *trübe*. Aber auch in einer durchaus klar erscheinenden Lösung, neuerdings vielfach „*Sol*" genannt, läßt sich die Heterogenität mit ganz besonderen optischen Hilfsmitteln (Ultramikroskop) nachweisen.

Die für den Chemiker oft sehr lästige Bildung von kolloidalen Lösungen beobachten wir in der anorganischen Chemie hauptsächlich

a) bei frisch gefällten Sulfiden, besonders von Nickel, Zink, Kadmium, Kupfer, Zinn, Antimon, Arsen.
b) bei frischen Fällungen von Kieselsäure, Zinnsäure usw.,

c) bei den Hydroxyden des Eisens und Aluminiums,
d) bei Reduktion von edleren Metallen in sehr verdünnten Lösungen.

Werden die kleinen Teilchen der kolloidalen Lösung zu größeren vereinigt, so ist die Pseudolösung zerstört: die entstandenen größeren Teilchen lassen sich abfiltrieren.

Zur Herbeiführung dieser *Koagulation* oder *„Ausflockung"* stehen uns besonders zwei Mittel zu Gebote:

a) Zusatz von *Elektrolyten*, insonderheit von *Säuren* und *Salzen*,
b) *Temperaturerhöhung*, Kochen der Pseudolösung.

Von einem dritten wirksamen Mittel, Durchsenden eines elektrischen Stromes durch die Pseudolösung, wird in der Praxis wenig Gebrauch gemacht. —

Eine große Rolle spielen die kolloidalen Lösungen und ihre Eigenschaften in der physiologischen Chemie: die für den Lebensprozeß wichtigsten Stoffe, Albuminstoffe, Albumosen, Leim, Glykogen usw. stellen gelöst „kolloidale Lösungen" dar.

Zink [Zincum]. Zn. 65,3.

Vorkommen: *Rotzinkerz* (*Zinkit*) ZnO. *Zinkspat* (*Edelgalmei*) $ZnCO_3$. *Zinkblende* ZnS. *Kieselzinkerz* $Zn_2SiO_4 + H_2O$.

Allgemein chemisches Verhalten: Metallisches Zink, bläulich, weiß, spröde, von der Dichte 6,9—7,2, löst sich unter Wasserstoffentwicklung leicht in verdünnten Säuren, langsam auch in Alkalilaugen, und bei feiner Zerteilung sogar in Ammoniak. Das Zink bildet nur eine Oxydationsstufe; es erscheint stets als *zweiwertiges* Element.

Zn^{OH}_{OH}	ZnO	$ZnCl_2$	SO_4Zn
Zinkhydroxyd	Zinkoxyd	Zinkchlorid	Zinksulfat (Zinkvitriol)

Zinkverbindungen in der Heilkunde: Zinkverbindungen werden in der Heilkunde *innerlich* jetzt wenig, nur in ganz speziellen Fällen verwendet; viel mehr kommen sie für *äußerlichen* Gebrauch in Betracht. Die Zinksalze entwickeln hierbei adstringierende, je nach der Art des Salzes sogar ätzende Wirkung. Als Adstringens verwendet man meist Lösungen des *Zinksulfats*, SO_4Zn (Zincum sulfuricum); als starkes Ätzmittel das *Chlorid*, $ZnCl_2$ (Zincum chloratum) in fester Substanz und in Lösung; als austrocknendes und Wundmittel die Sauerstoffverbindung, das *Zinkoxyd*, ZnO (Zincum oxydatum). Gleichen äußerlichen Zwecken dienen auch verschiedene salzartige Verbindungen des Zinks mit desinfizierend wirkenden Benzolabkömmlingen, z. B. *Zinkphenolsulfat*, $(C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3)_2Zn$ (Zincum sulfocarbolicum) usw.

Die **Zahnheilkunde** verwendet das *Zinkoxychlorid*, manchmal auch das *Zinkoxysulfat*, weiter auch das *Zinkoxyphosphat* zur Ausfüllung von Wurzelkanälen (s. S. 65).

Versuchsmaterial: *Metallisches Zink*, Zn.

114 Man löse ein Stück metallisches Zink in einem Kolben in verdünnter Salzsäure auf, koche dann, bis die Gasentwicklung (H_2) beendigt ist und noch Zink im Überschuß unangegriffen bleibt.

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2.$$
$$Zn + 2\,H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2.$$

Die klare, neutrale, Zinkchlorid enthaltende Lösung versetze man in einzelnen Teilen:

115 1. mit *Natriumhydroxyd*. Es fällt zuerst weißes *Zinkhydroxyd*, $Zn(OH)_2$, welches sich bei weiterem Zusatz des Reagenz im *Überschuß* desselben *klar auflöst*.

$$a)\quad ZnCl_2 + 2\,NaOH = Zn(OH)_2 + 2\,NaCl$$
$$b)\quad Zn(OH)_2 + 2\,NaOH = \underbrace{Zn(ONa)_2}_{\text{in Lösung}} + 2\,H_2O$$

oder

$$a)\quad Zn^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Zn(OH)_2$$
$$b)\quad Zn(OH)_2 + 2\,OH' = ZnO_2'' + 2\,H_2O.$$

Die lösliche Verbindung $Zn{}^{ONa}_{ONa}$ führt den Namen *Natriumzinkat*; sie ist ein vollständiges Analogon zum Natriumaluminat (78) und Natriumplumbit (12); das elementare positive Zinkjon $Zn^{\cdot\cdot}$ ist jetzt zum negativen, zum Anion ZnO'' geworden.

Erhitzt man die verdünnte Lösung des Natriumzinkats zum Sieden (man stelle den Versuch in einem *Kölbchen* an, des Stoßens wegen), so erfolgt, wenn kein allzugroßer Überschuß von NaOH vorhanden, rückwärts Zersetzung des Salzes, des Zinkats in freie Base NaOH und freie Säure $Zn(OH)_2$ unter Aufnahme der Elemente des Wassers. Das freigewordene Zinkhydroxyd fällt dann zum größten Teile wieder heraus. Bei höherer Temperatur gilt also das Gleichgewicht (103)

$$Zn(OH)_2 + 2\,NaOH \rightleftharpoons Zn(ONa)_2 + 2\,H_2O.$$

Einen solchen Vorgang der Zersetzung eines Salzes durch Wasser nennt man „*Hydrolyse*". (Näheres hierüber 120.)

116 2. mit *Ammoniak* oder auch *Ammoniumkarbonat*. Es entsteht ein weißer Niederschlag von $Zn(OH)_2$, der sich im Überschuß des Fällungsmittels *sehr leicht auflöst*.

In der Lösung ist nicht etwa, analog dem Vorgang in 115, Ammoniumzinkat, $Zn{}^{ONH_4}_{ONH_4}$, enthalten, sondern vielmehr ein *ammoniakhaltiges komplexes Zinksalz*, etwa der Form $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$. An Stelle des elementaren Kations $Zn^{\cdot\cdot}$ findet sich also in dieser Verbindung jetzt das komplexe Kation $[Zn(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$.

Auf der Bildung ähnlicher Komplexe mit Ammoniak beruht die früher beobachtete Löslichkeit des $Mn(OH)_2$ (107), $Cu(OH)_2$ (23) usw. in Ammoniak.

Solche *komplexen Ammoniakverbindungen* haben durchgängig einen viel geringeren „Grad der Komplexität" als die komplexen Cyanverbindungen, die wir bis jetzt kennen lernten. Infolgedessen erleiden die analytischen Reaktionen in solchen *ammoniakalischen Metallhydroxydlösungen* meist nur unwesentliche Beeinträchtigung (60)

3. mit *Natriumkarbonat*. Es fällt, im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich, weißes Zinkkarbonat. 117

$$ZnCl_2 + CO_3Na_2 = CO_3Zn + 2\,NaCl.$$
$$Zn^{\cdot\cdot} + CO_3'' = CO_3Zn.$$

*4. mit *Schwefelammonium*. Es schlägt sich *weißes Zinksulfid* nieder; in Salzsäure löslich, *unlöslich jedoch in verdünnter Essigsäure* (vgl. 110). 118

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2S = ZnS + 2\,NH_4Cl.$$
$$Zn^{\cdot\cdot} + S'' = ZnS.$$

Das frisch gefällte Zinksulfid läßt sich schwer abfiltrieren. Es geht „*kolloidal*" gelöst (vgl. 110, 113) durch das Filter. Erst durch längeres Kochen unter Zusatz von Natriumacetat können klare Filtrate erhalten werden.

*5. mit *Schwefelwasserstoff*, nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure genügend sauer gemacht wurde. Es entsteht *kein Niederschlag*. 119

Man versetze die Flüssigkeit darauf mit ziemlich viel *Natriumacetat*, so daß die freie, viel Wasserstoffjon enthaltende, *starke* Salzsäure nach dem Schema

$$HCl + C_2H_3O_2Na \rightleftharpoons C_2H_4O_2 + NaCl$$

größtenteils in Natriumchlorid und in die *schwache*, sehr wenig Wasserstoffjon abspaltende Essigsäure umgesetzt wird (57; 2). Jetzt fällt *weißes Schwefelzink*, ZnS, heraus.

Die Reaktion (118) bzw. (119) ist besonders charakteristisch für Zink, da von den bekannteren Metallen Zink das *einzige* ist, welches ein *ungefärbtes Sulfid* liefert.

Hydrolyse der Salze. 120

Unter *Hydrolyse* oder *Hydrolytischer Dissoziation* der Salze verstehen wir eine häufig zu beobachtende Zerlegung gewisser Salze durch das Lösungswasser. Sie äußert sich darin, daß das betreffende Salz *unter Teilnahme der Elemente des Wassers* zum Teil in *freie Säure*

und freie Base zerfällt. Häufig ist mit dem Vorgang der Hydrolyse eine *Abscheidung* der Base, des Metallhydroxydes (115) oder auch eines basischen Salzes (43, 44) verbunden; aber dies ist nicht notwendig, die Hydrolyse vollzieht sich sehr häufig auch in *klarbleibenden Lösungen.*

So beobachten wir z. B. an der Lösung des Natriumkarbonats CO_3Na_2, das der chemischen Formel nach ein *neutrales* Salz darstellt, eine *stark alkalische* Reaktion; das gleiche gilt von der Lösung des der Formel nach ebenfalls neutralen Kaliumcyanids KCN.

In der Lösung des Kaliumcyanids beispielsweise erkennen wir durch die alkalische Reaktion das KOH, daneben aber auch *freie* Blausäure durch den Geruch und durch ihre Abblasbarkeit mittels eines Luftstromes. Wir haben in einer solchen Lösung also vier Körper und es besteht in ihr das *„hydrolytische Gleichgewicht"*

$$CNK + H_2O \rightleftharpoons CNH + KOH.$$

Wie dieses Schema unmittelbar zeigt, ist die *Hydrolyse* der gleiche *Vorgang* wie die *Neutralisation,* nur in *entgegengesetzter Richtung verlaufend.*

Neben diesem *hydrolytischen Gleichgewicht* findet sich in einer solchen Salzlösung noch ein anderes, das normale *elektrolytische,* das durch die *Jonenspaltung* des Salzes, die *Jonisation,* hervorgerufen ist (52 u. f.)

$$CNK \rightleftharpoons CN' + K^{\cdot}.$$

Beide Dissoziationen, die hydrolytische und elektrolytische, sind begrifflich scharf auseinander zu halten.

Die Erscheinung der Hydrolyse eines Salzes tritt jedesmal ein, wenn von den zwei Bestandteilen, aus denen das Salz entstanden ist, wenigstens einer, sei es die Base, sei es die Säure, *für sich in freiem Zustande schwach elektrolytisch dissoziiert ist,* also in freiem Zustand eine schwache Base oder eine schwache Säure darstellt (53). In den eben von uns gewählten Beispielen waren die Säuren, CNH und CO_3H_2, die „schwachen" Bestandteile der betreffenden Salze.

---

121 Das *Auftreten der Hydrolyse ist eine direkte Wirkung des Lösungswassers.* Die Hydrolyse wird nämlich durch den Umstand hervorgerufen, daß das Wasser, welches praktisch als undissoziiert angesehen werden kann, doch immer eine, wenn auch sehr kleine Menge $H^{\cdot}$ und OH' enthält. Diese Jonen treten nun mit den durch die *elektrolytische Dissoziation* gebildeten *Jonen des Salzes* zu *freier Säure* und zu *Hydroxyd* zusammen. Im Beispiel des KCN bildet sich also aus $[H^{\cdot}OH']$ und $K^{\cdot}$ einerseits das KOH, aus CN' anderseits die Säure $CNH^{\cdot}$. Aber die entstehende Blausäure CNH ist eine so *schwache* Säure, d. h. so wenig jonisiert, daß sie praktisch kein $H^{\cdot}$ abspaltet, also nicht sauer reagiert. Das KOH aber ist sehr *stark jonisiert* und ruft durch das von ihm abgespaltene OH' die alkalische Reaktion der Lösung hervor.

Wenden wir das Schema der Hydrolyse nun einmal auf ein Salz des Typus NaCl an

$$NaCl + H_2O \longrightarrow NaOH + HCl.$$

Wir erkennen sofort, daß in diesem Falle die Hydrolyse nicht merklich werden kann. Denn die hier entstehenden Körper NaOH und HCl sind praktisch *gleich stark ionisiert*. Es werden sich also die von ihnen abgespaltenen OH′ bzw. H′ionen, da sie praktisch in *gleicher Menge vorhanden* sind, miteinander zu Wasser vereinigen: eine merkliche Zerlegung des Salzes in freie Säure und freie Base findet nicht statt, die *Lösung bleibt praktisch neutral*.

Die Hydrolyse, die sich demnach, wie oben gesagt, auf die Salze *schwacher Säuren* oder *schwacher Basen* beschränkt, tritt bei den einzelnen Salzen in verschiedenem Grade auf.

In 0,1 normaler Lösung (S. 142, 145) ist bei 25° beispielsweise:

			Reaktion der Lösung:
Natriumkarbonat	CO_3Na_2	zu 3,2%	alkalisch
Kaliumcyanid	KCN	zu 1,1%	alkalisch
Aluminiumchlorid	$AlCl_3$	zu 2 %	sauer

hydrolytisch gespalten.

Steigert man die *Temperatur* der Lösung eines solchen Salzes, so steigt auch der *Grad der Hydrolyse stark an*.

IV. Gruppe der Metalle der alkalischen Erden.
Ba 137,4; Sr 87,6; Ca 40,1; Mg 24,3.

Vorkommen: Am häufigsten findet sich, stets nur in gebundener 122
Form, das Calcium und Magnesium; viel weniger häufig das Baryum und Strontium.

Calcium: *Kalkspat* (Kalkstein, Kreide, Marmor) $CaCO_3$; *Dolomit* $(MgCa)CO_3$; *Gips* $CaSO_4 + 2\,H_2O$; *Anhydrit* $CaSO_4$; *Flußspat* CaF_2; *Phosphorit* $Ca_3(PO_4)_2$; *Apatit* $Ca_3(PO_4)_2 + Ca(Cl_2, F_2)$. Zahlreiche Ca-haltige Silikate.

Magnesium: *Magnesit* $MgCO_3$; *Dolomit* $(Mg, Ca)CO_3$; *Spinell* $MgO \cdot Al_2O_3$; *Karnallit* $MgCl_2 \cdot KCl + 6\,H_2O$; *Kainit* $MgSO_4 \cdot KCl + 3\,H_2O$; *Olivin* Mg_2SiO_4 und viele andere Silikate.

Baryum: *Schwerspat* $BaSO_4$; *Witherit* $BaCO_3$.

Strontium: *Cölestin* $SrSO_4$; *Strontianit* $SrCO_3$.

Allgemein chemisches Verhalten: Alle Metalle der alkalischen Erden sind weiße *Leichtmetalle* (Dichte bei Ba 3,75; Sr 2,5; Ca 1,55; Mg 1,75, also steigend mit dem Atomgewicht), unedel, schon an der Luft um so stärker sich oxydierend, je höher das Atomgewicht ist; von großer Neigung in den Jonenzustand überzugehen, daher mit größter Leichtigkeit in jeder Säure unter Wasserstoffverdrängung sich lösend. Die Metalle der alkalischen Erden sind *zweiwertig*. Als Typen für die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mögen dienen:

$Ca\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$	$CaCl_2$	$(NO_3)_2Ca$	SO_4Ca
Calciumhydroxyd.	Calciumchlorid.	Calciumnitrat.	Calciumsulfat (Gips).