



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Technik der Experimentalchemie**

**Arendt, Rudolf**

**Hamburg [u.a.], 1900**

Drittes Abschnitt. Salze.

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84031](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-84031)

## Dritter Abschnitt.

### Hydrate und Salze.

#### ERSTES KAPITEL.

##### I. Hydrate. Reaktion auf nassem Wege.

##### § 128. Darstellung von Metallhydraten aus Anhydriden und Wasser.

*Mehrere Kelchgläser, rotes und blaues Lackmuspapier. Curcumpapier. Ferner:*

*a) Zwei Porzellanschalen (4), Kalium und Natrium.*

*b) Gebrannter Kalk, gebrannter Baryt, zwei Porzellanschalen (12 u. 4).*

Die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden, sowie die einiger Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure) lassen sich durch direkte Verbindung der Anhydride mit Wasser darstellen.

a) Darstellung von Kalium- und Natriumhydrat. Haselnußgroße Stücke der beiden Metalle werden geschmolzen, indem man die Porzellanschale direkt über der Lampe, anfangs gelinde und, nachdem Schmelzung eingetreten ist, etwas stärker erhitzt. Das geschmolzene Metall fängt bald an zu brennen und, indem man die Porzellanschale mit der Zange faßt und durch Bewegung derselben die feurig-flüssige Masse in der Schale ausbreitet, ist die Oxydation in kurzer Zeit vollendet. Der Versuch ist unter dem Abzug auszuführen. Man bedeckt die Schale und läßt sie vollständig erkalten. Hiernach faßt man mit einer Pipette etwas Wasser und läßt dasselbe tropfenweise auf die Oxyde fließen (Fig. 663). Ein jeder Tropfen bringt starkes Zischen hervor. Mit Leichtigkeit mißt man das Wasserquantum so ab, daß nur trockenes Hydrat entsteht, welches man mit einem Hornspatel von der Schale abschabt und auf einer Glasplatte an der Luft liegen läßt, wo es durch Anziehung von



Feuchtigkeit zerfließt. Nach dem Lösen in Wasser zeigt man seine Reaktion auf Lackmus und Curcuma (Fig. 664).

b) Darstellung von Calciumhydrat und Bariumhydrat durch Löschen von Kalk und Baryt. Der gebrannte Kalk muß in verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Man bringt einige faustgroße Stücke in die Porzellanschale und übergießt sie mit so viel Wasser, daß sie sich völlig damit vollsaugen können, und auch noch etwas davon auf dem Boden der Schale bleibt. In der Regel vergeht eine längere oder kürzere Zeit (5—15 Minuten), bevor die Einwirkung des Wassers auf den Kalk beginnt. Rascher erfolgt die Wirkung, wenn man warmes

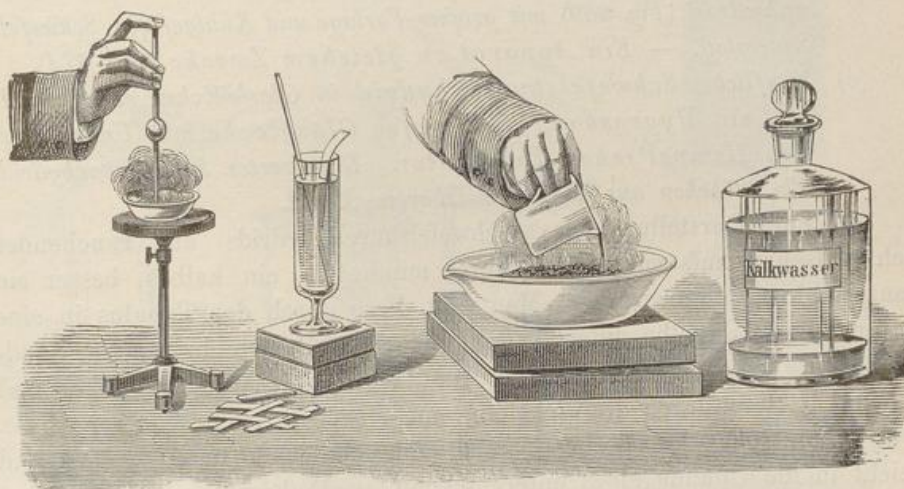


Fig. 663.

Fig. 664.

Fig. 665.

Fig. 666.

Bildung und Reaktion des Kalihydrats.

Löschen und Lösen des Kalks.

Wasser anwendet oder den Kalk vor dem Versuche stark erhitzt, und dann beinahe bis zur Lufttemperatur erkalten läßt. Der Eintritt der Reaktion macht sich durch Entweichung von Wasserdampf unter Zischen und Aufblähen der Kalkstücke bemerklich. Man gießt Wasser in entsprechender Menge nach, doch nur so viel, als vollständig absorbiert wird (Fig. 665). Das Oxyd zerfällt dann völlig zu einem trockenen Pulver von Oxydhydrat, welches man schließlich mit Wasser zuerst zu einem Brei anrührt und dann noch mit so viel Wasser vermischt, daß eine dünne Kalkmilch entsteht, welche man in einem geeigneten Vorratsgefäße aufbewahrt; sie bildet nach dem Absetzen des ungelösten Hydrats klares Kalkwasser (Fig. 666).

Gebrannter Baryt (erhalten durch hinreichend aber nicht zu starkes Erhitzen von Bariumnitrat und Zerstoßen des geschmolzen gewordenen



Rückstands) erhitzt sich beim Besprengen mit Wasser sehr stark unter Bildung von Barythydrat und Entweichen des überschüssigen Wassers als Dampf.

§ 128 A. Darstellung und Verhalten des Schwefelsäureanhydrids zu Wasser.

- a) *Rauchende Schwefelsäure; englische Schwefelsäure.* Eine tubulierte Retorte (6) mit eingeschliffenem Glasstöpsel, eine andere mit eingeschliffenem Thermometer, eine gewöhnliche Kolbenvorlage und eine zweite mit Abflußrohr (Fig. 667).
- b) *Ein Apparat zur direkten Darstellung von Schwefelsäureanhydrid (Fig. 669) mit großer Vorlage und Kühlgefäß; Schwefel-Sauerstoff.* — *Ein Apparat zu gleichem Zwecke (Fig. 671).*
- c) *Käufliches Schwefelsäureanhydrid in Glaskölbchen einzuschmelzen, ein Hygroskop, eine große Glasglocke mit Untersatz. Ein Hempel'scher Exsikkator. Gepulvertes Borsäureanhydrid. Ein Stäbchen aus leichtschmelzbarem Metall.*

a) Zur Darstellung des Schwefelsäureanhydrids aus rauchender Schwefelsäure muß man von letzterer mindestens ein halbes, besser ein ganzes Kilogramm anwenden. Man füllt diese durch den Tubulus in eine Retorte, stellt dieselbe unter Anwendung eines Retortenhalters im Sandbade auf, schiebt eine mit Abflußrohr versehene Vorlage darüber und dichtet letztere durch Umwicklung mit einem Streifen feuchter Blase. Das Abflußrohr der Vorlage muß senkrecht nach unten gehen und reicht in die Öffnung eines untergesetzten, weithalsigen, mit Glasstöpsel zu verschließenden Stöpselgebläses. Der Raum zwischen Abflußrohr und Flaschenhals wird mit Glaswolle ausgestopft. Erst nachdem der Apparat vollständig zusammengestellt ist, beginnt man gelinde zu erwärmen (Fig. 667). Die Entwicklung der  $\text{SO}_3$ -Dämpfe beginnt schon bei sehr mäßiger Wärme, dieselben kondensieren sich im Retortenhalse und in der Vorlage zu einer öligen Flüssigkeit, welche in das Stöpselglas hinabfließt. Man setzt das Erhitzen unter allmählicher Steigerung der Temperatur (doch nicht bis zum Sieden der Flüssigkeit) so lange fort, als noch eine Kondensation von Dämpfen in der Vorlage wahrzunehmen ist, was bei Anwendung der genannten Menge allerdings mehrere Stunden dauern kann. Dann entfernt man das Stöpselglas unter der Vorlage und verschließt es gut. Nach 24 Stunden wird man den zuerst flüssigen Inhalt desselben krystallinisch erstarrt finden. Kühlt man das Gas durch Eis, so erstarrt das Destillat sogleich. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit ist konzentrierte Schwefelsäure und kann als solche aufbewahrt und verwendet werden.



Um die Energie, mit welcher sich das Schwefelsäureanhydrid mit Wasser verbindet, zu zeigen, nimmt man mittels eines Glasspatels oder eines Porzellanlöffels aus der erkalteten Flasche etwas von dem krystallinisch erstarrten Destillate heraus und wirft es in eine mit Wasser gefüllte Krystallisationsschale. Diese Masse schwimmt unter sehr lebhaftem Zischen, wie wenn Wasser mit glühendem Eisen in Berührung kommt, darauf herum und löst sich schliesslich zu einer sehr sauren Flüssigkeit (wässrige Schwefelsäure), welche man mit blauem Lackmuspapier prüft. Wenn man das krystallinische Präparat längere Zeit aufbewahren will,

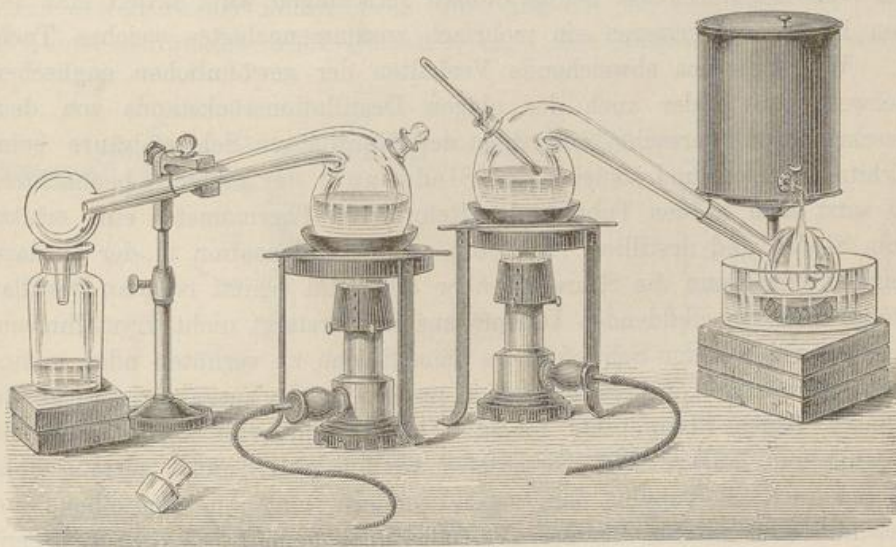


Fig. 667.

Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

Fig. 668.

Destillation von Schwefelsäurehydrat.

muss man den oberen Rand des Flaschenhalses, da wo er mit dem Stöpsel eine flache Rinne bildet, mit geschmolzenem Wachs oder Paraffin ausgießen und den Stöpsel verbinden, weil wegen der außerordentlichen Hygroskopizität des Schwefelsäureanhydrids der gewöhnliche Flaschenverschluss nicht dicht genug ist, um das Eindringen von Wasserdämpfen völlig zu verhüten. Lässt man das Gefäß ohne Wachs- oder Paraffindichtung und unverbunden stehen, so wird man schon nach einigen Wochen die Krystalle zu einer öligen Flüssigkeit zerfließen finden, die nicht wieder erstarrt. Bei einer jedesmaligen Öffnung des Gefäßes bilden sich in dem Luftraum desselben dicke weiße Nebel von Schwefelsäurehydrat, welche durch die Verbindung der Dämpfe des sehr flüchtigen Anhydrids mit den Wasserdämpfen der eindringenden Luft entstehen.

Die Heftigkeit der Einwirkung des Anhydrids auf Wasser lässt



sich sehr schön in folgender Weise veranschaulichen. Man bringt in eine weithalsige Glasflasche (sogenanntes Opodeldokglas) von höchstens 8 cm Höhe etwas Anhydrid und läßt das Fläschchen offen in einen hohen und weiten Fußcylinder fallen, den man zu einem Drittel mit Wasser gefüllt hat. Das eindringende Wasser wird durch die entwickelte Wärme zum Teil in Dampf verwandelt, welcher stürmisch aus dem Glase entweicht, worauf neues Wasser eindringt, welches abermals in Dampf verwandelt wird, u. s. f. Unter starkem Stossen und Sprudeln wiederholt sich dies, bis alles Anhydrid gelöst ist. Um zu verhüten, daß der Cylinder oder das Gläschen durch das heftige Stossen zerschlagen wird, bringt man auf den Boden des ersteren ein mehrfach zusammengelegtes weiches Tuch.

Will man das abweichende Verhalten der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure (oder auch des obigen Destillationsrückstands von dem beschriebenen Versuche) von dem der Nordhäuser Schwefelsäure beim Erhitzen zeigen und sogleich den Siedepunkt der ersteren beobachten, so setzt man in den Tubulus der Retorte ein Thermometer ein, erhitzt zum Sieden und destilliert (Fig. 668). Die Kondensation in der Vorlage beginnt erst, wenn die Säure bis über 300 Grad erhitzt ist, das Destillat stößt keine nebelbildenden Dämpfe aus und erstarrt nicht krystallinisch. Um das Stossen der Schwefelsäure beim Sieden zu verhüten oder wenigstens zu mäßigen, bringt man einen großen, leicht zusammengewickelten Bausch feinen Platindrahts hinein. Das Thermometer wird, wenn die Destillation längere Zeit fortgesetzt werden soll, nicht mittels eines Korks in den Tubulus eingesetzt, sondern muß in demselben eingeschliffen sein. Bei kürzerer Versuchsdauer genügt es, den Kork mit Paraffin zu tränken, welches den Angriffen der Schwefelsäuredämpfe einige Zeit widersteht.

b) Direkte Darstellung des Schwefelsäureanhydrids aus schwefliger Säure und Sauerstoff. Ein von F. C. G. MÜLLER\* erdachter Apparat, mittels dessen sich dieser Prozeß in sehr bequemer und anschaulicher Weise ausführen läßt, ist in Figur 669 abgebildet. Der durch *A* eingeleitete Sauerstoff dient zugleich zur Darstellung der schwefligen Säure durch Verbrennen von Schwefel und nachträglich zur Höheroxydation derselben zu Schwefelsäureanhydrid. Zu diesem Zwecke teilt sich das Rohr *A* bei *B* in zwei Teile, welche mit den kurzen Röhrenstücken *C* und *D* durch eingesetzte Korke gut verbunden sind. In das Rohrstück *C* ist ein Kork eingeschoben, in welchen in einer Durchbohrung ein 30 mm langes Stück eines Kapillarrohrs von 0,8 mm im Lichten eingesetzt ist. Ein gleicher Kork in *D* trägt zwei solcher

\* Osterprogramm des Realgymnasiums zu Brandenburg 1891.



Kapillaren von derselben Weite. Etwaige Fugen zwischen den Korken und der Wand der Glasröhren müssen durch eingebrachte Siegellackstückchen, welche man durch Erwärmen von aussen schmilzt, sorgfältig gedichtet werden. Durch diese Einrichtung wird bewirkt, daß durch das Rohr  $C$   $\frac{1}{3}$  und durch  $D$   $\frac{2}{3}$  des entwickelten Sauerstoffs geht.  $F$  ist ein großes Probierring von etwa 25 mm innerer Weite, welches zum Verbrennen von Schwefel dient. Derselbe wird erst, nachdem die entsprechenden Teile des Apparats zusammengesetzt sind, dadurch entzündet, daß man ihn zuerst durch gelindes Erwärmen von  $F$  zum Schmelzen bringt, dann den Kork der Röhre etwas lüftet und ein bohnengroßes, zuvor mit Schwefel getränktes Stück Bimsstein nach dem Entzünden des letzteren

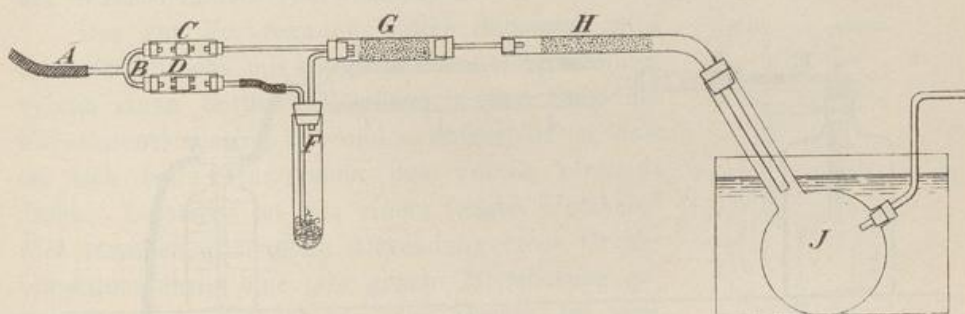


Fig. 669. Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

hineinwirft. Hiernach wird das Rohr rasch geschlossen und die Verbrennung nimmt ihren ruhigen Gang. Das untere Ende des Einströmungsrohrs in  $F$  muß etwa 10 mm über dem brennenden Schwefel stehen. Das Ableitungsrohr von  $F$ , sowie das von  $C$  vereinigen sich beide in dem Kork der weiten Glasröhre  $G$ , welche mit ganz lockerer roher Baumwolle gefüllt ist. Hier werden die während der Verbrennung des Schwefels durch Sublimation eines Teils des letzteren gebildeten Schwefelblumen zurückgehalten (das Ableitungsrohr zwischen  $F$  und  $G$  muß weit sein, damit es sich nicht verstopft). Aus  $G$  tritt nun ein Gemenge von 1 Volum  $O$  und 2 Volumen  $SO_2$  aus, welches in Schwefelsäureanhydrid umzuwandeln ist. Es passiert zu diesem Zwecke das 10 mm weite Glasrohr  $H$ , welches mit Platinasbest gefüllt und hinter demselben nach unten gebogen ist. Dieses abwärts gerichtete Ende wird in die mit Eiswasser gekühlte große Vorlage,  $J$ , geführt und der Platinasbest von aussen zum schwachen Glühen erhitzt. Die Flasche füllt sich bald mit dicken weißen Nebeln, welche an den Wänden zu seideglänzenden Nadeln erstarren.



Der Apparat ist in neuerer Zeit von F. C. G. MÜLLER etwas abgeändert worden. Als Brenner dient jetzt ein 2 cm weites böhmisches Rohr *AA*, in welchem durch Ausziehen in der Mitte eine gesonderte Abteilung für den Schwefel gebildet ist. Wird die ganze Abteilung mit einem Bunsenbrenner bis zum Schmelzen des Schwefels und darauf die vordere Einschnürung, von wo der Sauerstoffstrom kommt, bis zum Glühen erhitzt, so tritt beim Anstellen des Sauerstoffs sofort Entzündung ein und die Verbrennung verläuft regelmässig, und zwar recht genau nach der chemischen Gleichung. Die gebildete schweflige Säure wird nach Verdrängung der Luft bis auf einen winzigen Rest von Wasser verschluckt. Die sonst übliche Verbrennung im Schiffchen wurde aus dem Grund hier nicht empfohlen, weil dabei leicht Sauerstoff unverzehrt durchschlüpft. Das für den Apparat

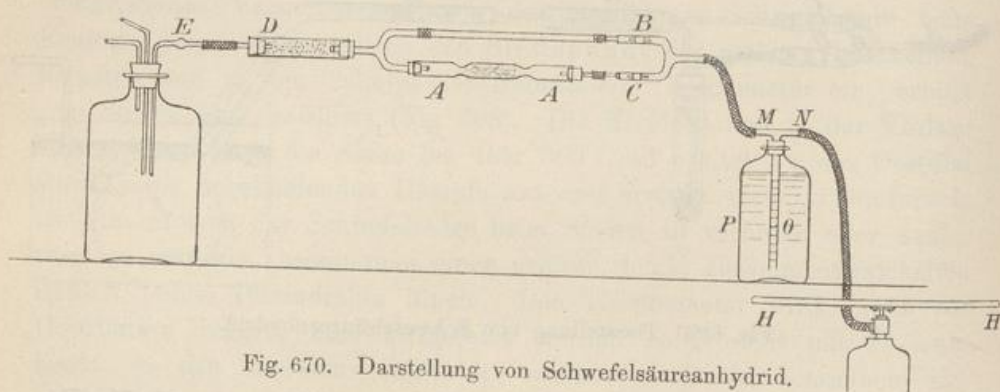


Fig. 670. Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

charakteristische Gabelrohr mit eingesetzten Kapillaren *B* und *C* ist das frühere geblieben, ebenso das mit Watte gefüllte Rohr *D*. Als wichtige Neuerung kann hier die Verwendung von Schwefelkies an Stelle des Schwefels Erwähnung finden. Das zur Erbsengröße zerkleinerte Mineral lässt sich im Sauerstoffstrom ebenso leicht und regelmässig verbrennen und entzünden wie reiner Schwefel, ja es ist, weil es nicht schmilzt, bequemer zu benutzen und macht auch das Einziehen des Verbrennungsrohrs unnötig. Aber das Verhältnis des Sauerstoffstroms ist weniger einfach, es müssen durch den Schenkel *C* 11 Raumteile und durch *B* deren 4 gehen. Zwar arbeitet dieser mit Kies beschickte Apparat auch mit dem für Schwefel bestimmten Gabelrohr, also mit einem Überschuss von freiem Sauerstoff, gut, allein es ist doch aus pädagogischen Gründen wünschenswert, das der chemischen Gleichung entsprechende Verhältnis

\* Zeitschrift für phys. u. chem. Unterricht, Bd. 12, S. 30. — Chem. Centr.-Blatt 1899, II, S. 334.



innezuhalten. Deshalb empfiehlt der Erfinder eine etwas abgeänderte Darstellung des Gabelrohrs, wie folgt. Man zieht aus einem etwas dickwandigen, bleistiftdicken Glasrohre, nachdem es in breiter Gebläseflamme gehörig erweicht ist, eine lange Kapillare von 0,3 mm Breite. Den mittleren gleichmäßigen Teil zerschneidet man in 25 mm lange Stückchen. Dann formt man aus Wachs Cylinder von etwa 5 mm Dicke und 15 mm Länge, legt um die angewärmte Mantelfläche 11, bzw. 4 beliebig herausgegriffene Röhrchen und bettet sie durch Rollen zwischen Daumen und Zeigefinger gehörig ein. Hierauf legt man um das Ganze einen Wachsring und rollt ihn in Cylinderform, bis er sich in das etwa 10 mm weite Gabelrohr eben einschieben läßt. Schließlich bringt man durch vorsichtiges Betupfen des Rohrs mit einem Flämmchen von außen her den Rand des Wachscylinders zum Schmelzen.

Der zur Verbrennung nötige Sauerstoff wird einer Stahlflasche mit komprimiertem O entnommen, welche einen beständigen Platz in der Nähe des Experimentiertisches hat und so aufgestellt ist, daß sie sich beim Handhaben des Ventils nirgends dreht. Letzteres ist mit einem langen Holzhebel *HH* versehen, der ohne Anwendung eines Druckreduktionsventils eine sehr genaue Regulierung gestattet. Zur Beobachtung des Drucks ist eine etwa 25 cm hohe Flasche *P* mit Wasser eingeschaltet, in welches der längere Schenkel *O* eines T-Rohrs taucht. Der andere Schenkel ist am Austrittsende *M* des Sauerstoffs bis auf 2 mm verengt. Ohne diese Vorsichtsmaßregel könnte man gelegentlich, wenn in der Ableitung kein Widerstand ist, viel Sauerstoff verlieren, ohne es zu merken.

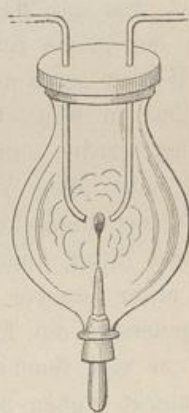


Fig. 671.

In einfacherer Weise läßt sich nach HODGKINSON und LOWNDES\* dieser Versuch mit Hilfe des in Figur 671 abgebildeten Apparats ausführen. Derselbe besteht aus einer gewöhnlichen Lichtglocke, welche unten mit einem Holzstöpsel verschlossen und oben mit einem Holzdeckel bedeckt werden kann. Durch ersteren ist ein Platindraht mit daran befestigtem Platinschwamm geführt; durch letzteren gehen zwei gebogene Röhren. Durch die eine wird Sauerstoff (oder Luft), durch die andere schweflige Säure eingeführt. Nachdem sich ein Gemenge beider Gase gebildet hat, wird der Stöpsel mit dem Platinschwamm herausgenommen, letzterer erhitzt und rasch wieder eingeführt. Sofort treten dichte weiße

\* *Chemical News*, Bd. 57, S. 193. — *Chem. Centr.-Blatt* 1888, S. 817.



Rauchwolken auf, welche sich am Glas ansetzen, und bei richtiger Führung des Versuchs lassen sich in kurzer Zeit ansehnliche Mengen  $\text{SO}_3$  darstellen. (Eine andere Art, diesen Versuch auszuführen, ist weiter unten bei der Darstellung der englischen Schwefelsäure beschrieben.)

c) Käuflisches Schwefelsäureanhydrid. Da es hier nur darauf ankommt, die Eigenschaften des Schwefelsäureanhydrids zu zeigen, so kann man die Darstellung desselben ganz umgehen, weil man es jetzt in beliebig großen Mengen und zu sehr mäßigem Preise käuflich beziehen kann. Man erhält es in Kölbchen von 100—200 ccm eingeschmolzen, in Form langer, schön seidenglänzender Krystalle, oder auch in Glasflaschen bis zu 1 kg. Erstere lassen sich selbstverständlich beliebig lange aufbewahren. Bricht man die Spitze ab, so treten sofort dicke Wolken weißer Dämpfe auf. Zerschlägt man das Kölbchen in einer Porzellanschale, was natürlich unter dem Abzug geschehen muß, so erfüllt sich rasch der ganze Innenraum desselben mit Dämpfen. Durch Aufspritzen von Wasser setzt man der Dampfentwicklung ein Ziel.

Das in Flaschen eingeschmolzene Anhydrid muß, wenn es aufbewahrt werden soll, mit fest verbundenem Stöpsel stehen bleiben. Versäumt man diese Vorsichtsmaßregel, so treten, selbst wenn der Stöpsel mit Wachs eingeschmolzen ist, sobald sich derselbe infolge des Temperaturwechsels lüftet, kleine Mengen Luft ein, und diese reichen hin, oberflächlich unter starker Wärmeentwicklung Hydratbildung zu veranlassen, infolgedessen die Flasche einen Sprung bekommt, durch den nun sehr bald so viel feuchte Luft ausgewechselt wird, daß, wenn die Flasche unbemerkt stehen bleibt, ihr Inhalt nach und nach ganz in Hydrat verwandelt wird, welches ausfließt und die Umgebung zerstört.

d) Die starke Wärmeentwicklung, welche beim Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser eintritt, veranschaulicht man, indem man in Wasser, welches man in einem Becherglase durch Umrühren in drehende Bewegung gesetzt hat, etwa  $\frac{1}{8}$  seines Volums Schwefelsäure rasch eingießt, wobei man schon aus der Dampfbildung die Temperaturerhöhung erkennt (Fig. 672). Taucht man dann eine mit angeblasener Kugel versehene Glasröhre, deren Kugel man zur Hälfte mit Äther gefüllt (Ätherthermometer, s. oben S. 444), hinein, so beginnt der Äther bald zu sieden, und seine Dämpfe können oben an der Glasröhre entzündet werden.

e) Hygroskopizität der konzentrierten englischen Schwefelsäure. Zu diesem Versuche, welcher die verhältnismäßig rasche Austrocknung der Luft durch Berührung mit Schwefelsäure anschaulich machen soll, braucht man ein Haar- oder Fischbeinhygrometer oder ein ähnliches Instrument dieser Art, welches den Feuchtigkeitsgrad der Luft



durch verschiedene Stellung eines Zeigers oder, wie bei dem Wettermännchen, durch eine Kappe etc. erkennen läßt (Fig. 673). Das Experiment läßt sich aber auch ohne ein solches Hilfsmittel ausführen, wenn man Wasser in einer Schale zum Sieden erhitzt und eine Glasglocke so



Fig. 672. Mischen von Schwefelsäure mit Wasser.



Fig. 673. Wasseranziehung durch Schwefelsäure.

lange darüber hält, daß sie innen dicht beschlägt; dann stürzt man sie über die vorher auf einem Tischchen zurechtgestellte Schale mit Schwefelsäure. Noch im Laufe der Unterrichtsstunde trocknen die der Schale

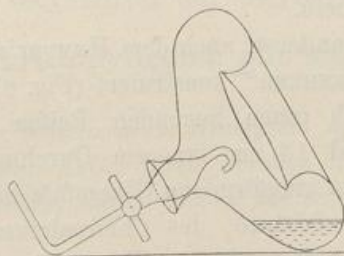
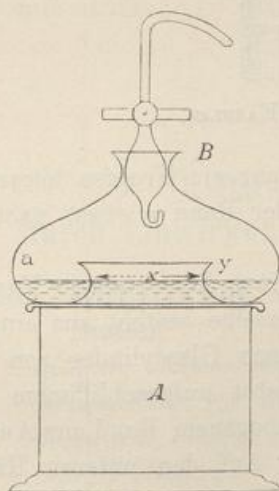


Fig. 674. Exsikkator nach HEMPEL. Fig. 675.

zunächst liegenden Partien der Glaswand sichtlich ab, und schon nach einigen Stunden ist die Glocke völlig frei von jedem wässerigen Beschlage.

Dieses Verhalten der englischen Schwefelsäure findet Anwendung zum Austrocknen von Substanzen in den Exsikkatoren, von denen die neueste



und praktische Form nach W. HEMPEL\* in Figur 674 und 675 abgebildet ist.

Der Apparat besteht aus einem cylindrischen Glase *A* und dem Deckel *B*, welcher auf den oberen Rand von *A* eingeschliffen ist und die Form der bekannten Fliegenfänger hat. Die Schwefelsäure befindet sich in dem Ringraum *a*; ein eingeschliffener Hahnstöpsel gestattet, den Apparat luftleer zu machen. Der Deckel bietet durch seine eigentümliche Form den Vorteil, daß man ihn nach dem Öffnen des Apparats weglegen kann, ohne den unteren Rand aufstellen zu müssen, wodurch leicht eine Verunreinigung der Schlifffläche durch Sand eintreten könnte. In der in Figur 675 gezeichneten Stellung sammelt sich die Schwefelsäure in

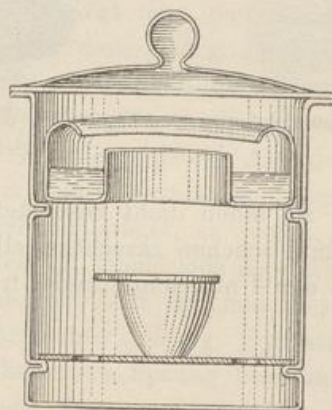


Fig. 676. Exsikkator von KAEHLER.

dem Bauche des Deckels, ohne daß auch nur ein Tropfen herausfließt. Die Öffnung *a* muß möglichst groß und der Rand *y* etwas nach innen gebogen sein.

Ein anderer, nach dem HEMPEL'schen Prinzip konstruierter Exsikkator ist von KAEHLER\*\* konstruiert (Fig. 676). Derselbe besteht aus einem mit zwei nach innen liegenden Reifen versehenen Glaszylinder von 16 cm Höhe und 13 cm innerem Durchmesser nebst aufgeschliffenem Deckel und einem ringförmigen Glasgefäß mit eingebogenem Rand zur Aufnahme der Schwefelsäure, des Chlorcalciums etc. Auf den unteren Ring des Glaszylinders wird eine Platte von porösem Thon gelegt, auf welcher der Tiegel etc. mit der auszutrocknenden Substanz gefüllt wird. Das mit Schwefelsäure beschickte, durch seine Form leicht zu handhabende ringförmige Gefäß wird auf den oberen Ring des Glaszylinders gestellt

\* *Chem. Centr.-Blatt* 1891, I, S. 908.

\*\* *Chemiker-Zeitung*, Bd. 20, S. 274. — *Chem. Centr.-Blatt* 1896, I, S. 1041.



und kann beim Anordnen und Herausnehmen der zu trocknenden Gefäße leicht entfernt werden.

f) Entwicklung von Chlorwasserstoffgas durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit wässriger Salzsäure. Gießt man in ein Reagensglas etwas käufliche Salzsäure und tröpfelt konzentrierte Schwefelsäure unter Umschütteln hinein, so entwickelt sich infolge der Wasserentziehung unter Aufschäumen HCl-Gas, was man an dem Auftreten von Nebeln an der Mündung des Glases und durch Rötung darüber gehaltener blauer Lackmuspapierstreifen erkennt. Dieses Verhalten läßt sich zur

g) Darstellung von Chlorwasserstoffgas benutzen. Man bedient sich hierzu des von THIELE konstruierten Gasentwicklungsapparats, welcher im Allgemeinen Teil auf Seite 190 abgebildet ist. In die Flasche wird höchstkonzentrierte stark rauchende Salzsäure gegossen und das Trichterrohr mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Die Entwicklung ist eine sehr ruhige und gleichmäßige und verlangt keine Wärmezufuhr von außen.

h) Starke Wärmeentwicklung bei der Bildung des Borsäurehydrats. 100 g gepulvertes Borsäureanhydrid werden mit 120 g Wasser übergossen und mit einem Stäbchen leichtflüssigen Metalls (S. 317) umgerührt. Letzteres schmilzt bald, während reichliche Mengen Wasserdampf entweichen.

## II. Darstellung von Oxysalzen durch Einwirkung von Oxysäuren auf Oxybasen.

### § 129. Einwirkung von Säureanhydriden auf wasserfreie Basen.

*Mehrere Ballons von schwer schmelzbarem Glase; ein Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure; Kalk, durch Brennen von Marmor dargestellt, Baryt und Strontian, durch Glühen der entsprechenden Nitrate erhalten.*

Der Kalk wird in einem Ballon über der Gaslampe bis zu der Temperatur erhitzt, wo das Glas zu erweichen beginnt, dann entfernt man die Lampe und leitet ohne Verzug einen raschen Strom Kohlensäure ein. Unter diesen Umständen absorbiert der Kalk die Kohlensäure mit außerordentlicher Energie und wird in wenigen Augenblicken glühend. Bei Anwendung von 100 g Kalk kann das Glühen eine Viertelstunde dauern.



Der Versuch gelingt auch mit dem fetten Kalk des Handels, vorausgesetzt, daß dieser nicht mehr als 2—3% fremder Substanzen enthält und nicht bei zu hoher Temperatur gebrannt ist. Wenn der Kalk einmal über 1100° erhitzt war, so verbindet er sich nur äußerst langsam mit Kohlensäure. Auch Baryt und Strontian absorbieren unter gleichen Bedingungen die Kohlensäure mit großer Begier und werden dabei glühend. Besonders brillant ist die Erscheinung beim Baryt, der dabei an mehreren Stellen weißglühend wird. Bringt man alle drei alkalischen Erden nebeneinander in einen Ballon von 200 ccm Inhalt und erhitzt stark, während Kohlensäure zuströmt, so kann man ganz deutlich beobachten, daß der Baryt heller glüht als der Strontian, und dieser heller als der Kalk (F. M. RAOULT).\*

Nach BUSSY\*\* läßt sich schwefelsaurer Baryt durch direkte Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf wasserfreien Baryt darstellen; bringt man ein wenig wasserfreien Baryt auf Schwefelsäureanhydrid in einem Reagensgläschen, so geht die Vereinigung unter lebhaftem Glühen von statten. Statt des Schwefelsäureanhydrids kann man auch rauchende (Nordhäuser) Schwefelsäure nehmen, indem man mittels einer kleinen Pipette etwas auf Baryt, der auf einem Ziegelsteine liegt, tropfen läßt; auch hier tritt Erglühen ein (Vorsicht!). Ebenso erhält man nach BECHAMP borsaurigen Kalk, wenn man gebrannten Kalk mit entwässerter Borsäure schmilzt. Die Verbindung erfolgt unter Entwicklung von Wärme und Licht.

### § 130. Einwirkung eines Säureanhydrids auf ein basisches Hydrat.

*Ein Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure. Ferner:*

- a) *Pulverig gelöschter Ätzkalk, weißer Sand. Eine große Reibschale, ein Ballon mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr, ein Kühlapparat.*
- b) *Ein mit Kalistücken gefüllter großer Absorptionsturm.*
- c) *Arsenige Säure, gepulvert; Kalilauge.*

a) *Einwirkung von Kohlensäure auf festes Calciumhydrat.*  
Der Kalk wird mit Wasser und Sand zu einem steifen Brei angerührt und dieser in einer Schicht von etwa 5 mm Dicke in eine Papierkapsel, welche nach der auf S. 386 beschriebenen Weise hergestellt ist, gegossen. Nachdem er nach Verlauf von mehreren Stunden erhärtet ist, wird er in

\* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 92, S. 189 und 1110. — *Chem. Centr.-Blatt* 1881, S. 178 und 439.

\*\* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 85, S. 799. — *Chem. Centr.-Blatt* 1877, S. 802.



Stücke von 2 cm Länge und 3 cm Breite geschnitten und diese längere Zeit in einem Luftbade bei  $100^{\circ}$  getrocknet, bis alles nicht gebundene Wasser entwichen ist (Fig. 677). Noch heiß werden diese Kalkstücke in einen Ballon gebracht, derselbe verschlossen, das Gaseinleitungsrohr mit einem Kohlensäureapparate und einem mit Chlorcalcium gefüllten Absorptionsturm, das Gasableitungsrohr mit einem Kühlapparate verbunden (Fig. 678). Sobald die Kohlensäure mit dem (völlig erkalteten) Kalke in Berührung kommt, wird sie unter starker Wärmeentwicklung absorbiert, und reichliche Mengen Wasserdampf treten auf, welche sich im Kühlrohre

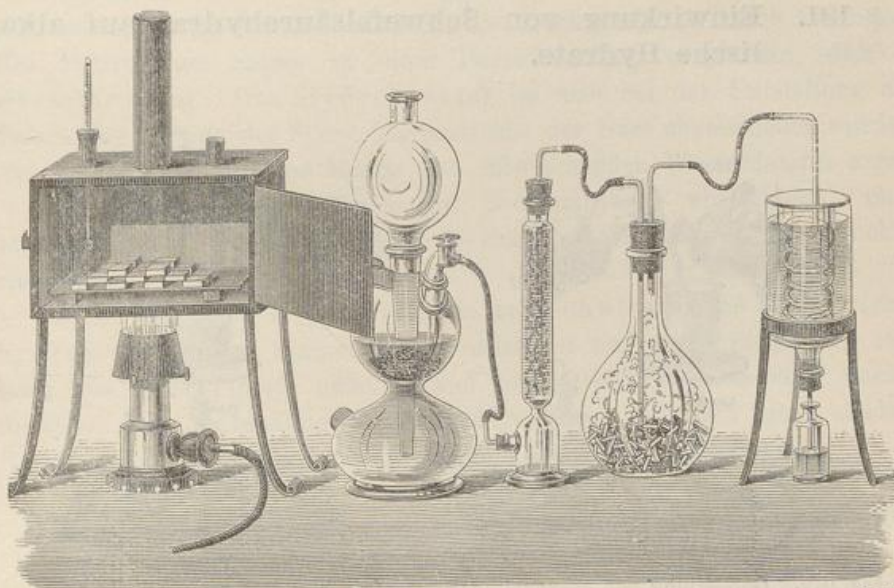


Fig. 677. Trocknen der Kalkziegel.

Fig. 678. Austreibung des Hydratwassers aus Kalkhydrat durch Kohlensäure.

verdichten (Austrocknung neuer Wohnungen durch Entwicklung von Kohlensäure). Hat man zu diesem Versuche gewöhnlichen Kalk genommen, so daß die Steine etwas gelblich gefärbt erscheinen, so findet man nach vollendeter Kohlensäureeinwirkung nach dem Zerschlagen derselben beim Beobachten der Bruchfläche (wenn nötig mit der Lupe), daß die äußere Schicht in einer Dicke von höchstens 1 mm weiß geworden, die innere aber gelb geblieben ist. Die Kohlensäureeinwirkung ist also nur bis zu einer gewissen Tiefe vorgeschritten und hat sich selbst eine Grenze gesetzt. Hierdurch erklärt sich das Vorhandensein von Ätzkalk im Innern selbst sehr alter Mörtelstücke.

b) Einwirkung von Kohlensäure auf festes Kaliumhydrat. Durch einen mit Kalistücken gefüllten großen Absorptionsturm leitet man



einen mäßig starken Strom Kohlensäure, verbindet das Ausströmungsrohr mit einem Gasableitungsrohre, welches man in einen Fußcylinder senkt, und zeigt durch Eintauchen eines brennenden Spans (welcher nicht verlischt), daß die Kohlensäure von dem Kaliumhydrat zurückgehalten wird.

c) Einwirkung von Arsentrioxyd auf Kaliumhydrat. Gepulvertes Arsentrioxyd löst sich in reichlicher Menge, wenn man es in einem Reagensglase oder einem kleinen Kolben mit mäßig verdünnter Kalilauge erwärmt. Die Lösung enthält Kaliumarsenit (späterer Nachweis durch Silbernitrat: gelber Niederschlag).

### § 131. Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf alkalische Hydrate.



Fig. 679. Darstellung von schwefelsaurem Kali.



Fig. 680. Neutralisation von Kali durch Schwefelsäure.

a) Ein Becherglas (7), eine Krystallisationsschale als Untersatz für jenes, ein Glasstab. Kaliumhydrat und Natriumhydrat in Stangen, Schwefelsäurehydrat.

b) Bariumhydrat, konzentrierte Schwefelsäure; eine Pipette, ein Ziegelstein.

a) Einwirkung auf Kalium-, bzw. Natriumhydrat. Einige Stücke Ätzkali werden in kurze Stücke zerbrochen, in ein Becherglas gebracht, und dieses in eine Krystallisationsschale gesetzt; dann gießt man vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure auf (Fig. 679). Unter starkem Zischen und bedeutender Wärmeentwicklung treten reichliche Mengen von Wasserdampf auf, während sich die Kalistücke mit einem blumenkohlartig ausgewachsenen weißen Überzuge bedecken. Deckt man auf das Glas einen umgekehrten Trichter, so sieht man einen Teil des Wasser-



dampfs durch dessen Rohr entweichen, während ein anderer Teil sich im Innern des Trichters kondensiert und an dessen Wänden in die Krystallisationsschale herabfließt. Um die Reaktion zu Ende zu bringen, löst man die Masse nach einiger Zeit in Wasser,\* wirft ein Stückchen Lackmuspapier hinein und setzt je nach der Farbe desselben unter Umrühren verdünnte Schwefelsäure oder verdünnte Kalilauge hinzu, wozu man sich, wenn die Neutralität beinahe erreicht ist, einer Pipette bedient (Fig. 680). Dann dampft man die Lösung auf ein geringes Volum ein und läßt durch Erkalten das schwefelsaure Kalium herauskrystallisieren. Man gießt das Wasser ab und sammelt das Salz auf einem Filter, wo man es mit etwas Alkohol abwäscht und trocknen läßt. Durch Erwärmen des lufttrocknen Salzes in einer Porzellanschale zeigt man, daß es wasserfrei ist. Das Hydratwasser ist also bei der Entstehung des Salzes sowohl aus der Säure als auch aus der Base abgeschieden worden, was sich schon aus der Menge des entweichenden Wasserdampfs ergab.

Man kann den Versuch mit Natriumhydrat wiederholen, muß aber hier, um wasserfreies Salz zu erhalten, die Lösung zur Trockne eindampfen.

b) Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Bariumhydrat. Man lege einige Gramm Ätzbaryt auf einen Ziegelstein und lasse aus einer Pipette nicht zu viel konzentrierte Schwefelsäure darauf fließen. Die Verbindung beider erfolgt unter Auftreten eines starken Rauches und Entwicklung eines grünlichen Lichtes. (Vorsicht!)

### § 132. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Ammoniakflüssigkeit.

*Ein Becherglas (8), eine Pipette, ein Glasstab, eine Porzellanschale (10), ein Wasserbad. Lackmuspapier. Verdünnte Schwefelsäure (1:3 Vol.), Ammoniakflüssigkeit.*

Nachdem die alkalische Reaktion der Ammoniakflüssigkeit, sowie des Ammoniakgases durch blaues Lackmus gezeigt worden ist, neutralisiert man in einem Becherglase 2—300 ccm der ersteren mit verdünnter Schwefelsäure unter Umrühren, wobei man wiederholt mit Lackmuspapier prüft. Um die Flüssigkeit zur völligen Neutralität zu bringen, wendet man zuletzt zehnfach verdünnte Flüssigkeiten an und läßt diese unter Benutzung der Pipette eintröpfeln. Die Lösung wird dann zuerst über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft und in einer Krystallisationsschale der Abkühlung überlassen. Die

\* Da das Reaktionsprodukt in der Regel sehr hart und fest zusammengebacken ist, benutzt man zur Auflösung eine Reibschale.



Krystalle, welche sich nach völligem Erkalten ausgeschieden haben, zeigen die allgemeinen Eigenschaften der Salze, doch lassen sie sich auf Platinblech ohne Rückstand verflüchtigen.

**§ 133. Darstellung von unlöslichen Salzen aus löslichen Basen und löslichen Säuren.**

*Mehrere Kelchgläser, Kalkwasser, Barytwasser, gelöste Phosphorsäure, gelöste Borsäure, kohlensaures Wasser.*

Indem man die genannten Säurelösungen in Kalkwasser und Barytwasser tropfen läßt, zeigt sich die Entstehung unlöslicher Salze durch das Auftreten von Niederschlägen, während die Flüssigkeit ihre alkalische Reaktion verliert. Bei Anwendung von kohlensaurem Wasser löst sich der anfangs entstandene Niederschlag in überschüssiger Kohlensäure unter Bildung von Dicarbonaten wieder auf. Durch Erhitzen der Lösung aber wird unter Verjagung der überschüssigen Kohlensäure das unlösliche Monocarbonat wieder abgeschieden.

**§ 134. Darstellung löslicher Salze aus unlöslichen Basen und löslichen Säuren.**

*Mehrere Probiergläser mit Gestell. Zinkoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd, Uranoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Kadmiumoxyd; verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure.*

Einige Messerspitzen der genannten Basen erwärmt man zuerst mit etwas Wasser, um deren Unlöslichkeit nachzuweisen, und setzt dann Schwefelsäure, bezw. Salpetersäure hinzu, worauf vollständige Lösung eintritt. (Chemische Lösung zum Unterschiede von der physikalischen.) Hat man von den Basen eine etwas größere Menge genommen, so wird man in mehreren der Gläser nach dem Erkalten Krystalle finden.

**§ 135. Darstellung löslicher Salze aus löslichen Basen und unlöslichen Säuren.**

*Kieselsäure, Kalium-, bezw. Natriumhydrat. Ein Becherglas.*

Frisch (aus Wasserglas durch Salzsäure) gefällte und bei gelinder Wärme getrocknete Kieselsäure wird mit mäßig verdünnter Kali-, bezw. Natronlauge in einem Becherglase gekocht, wodurch sie sich allmählich löst. (Die Lösung kann für später zur Zersetzung mittels Salzsäure aufbewahrt werden.)



### III. Darstellung von Haloidsalzen auf nassem Wege durch Einwirkung von Hydrosäuren auf Oxybasen.

#### § 136. Einwirkung wässriger Salzsäure auf Natriumhydrat.

*Ein Becherglas (7), eine Krystallisationsschale als Untersatz. Natriumhydrat in Stücken, konzentrierte reine Salzsäure.*

Einige Stücke Natriumhydrat werden in Stücke zerbrochen, zuerst mit konzentrierter Salzsäure übergossen, wobei man eine starke Erhitzung und das Entweichen reichlicher Mengen von Wasserdampf beobachtet, und hierauf wird die Reaktion in derselben Weise zu Ende geführt, wie oben Seite 532 bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ätzkali beschrieben wurde. Nach Eindampfen der Lösung auf ein geringes Volum erhält man das Kochsalz in kleinen Krystallen, welche man abwäscht, trocknet und auf ihren Geschmack prüft. Die vollständige Identität des Produkts mit dem durch direkte Einwirkung von Chlor auf Natrium erhaltenen (S. 433) ergibt sich ohne weiteres. Hierdurch, sowie durch Glühen des scharfgetrockneten und fein zerriebenen Salzes (wobei kein Wasser entweicht) ist ferner erwiesen, daß auch dieses Salz nur eine binäre Verbindung ist, daß also bei der Reaktion der wässrigen Säure auf das Natronhydrat nicht nur das Hydratwasser des letzteren, sondern auch dasjenige Wasser, welches durch Wechselersetzung der Anhydride ( $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ) entsteht, abgeschieden wurde. Hierbei ist an die Einwirkung des gasförmigen Salzsäureanhydrids auf trockene Oxyde (S. 503) zu erinnern. Es hat also innerhalb der wässrigen Lösung die Bildung und Abscheidung von Wasser in derselben Weise stattgefunden, wie oben bei der Reaktion auf trockenem Wege.

#### § 137. Einwirkung von gasförmiger und wässriger Salzsäure auf Ammoniak.

*Zwei Kelchgläser, ein Becherglas (8), eine Pipette, ein Glasstab, eine Porzellanschale (10), ein Wasserbad. Lackmuspapier. Reine verdünnte Salzsäure, Ammoniakflüssigkeit.*

Man füllt ein Kelchglas mit Salzsäure, ein anderes mit Ammoniak und stellt sie beide zuerst weit auseinander, dann bringt man sie allmählich näher zusammen, bis sie zuletzt dicht bei einander stehen (Fig. 681). Das Auftreten eines starken Rauches beweist, daß die aus beiden Flüssigkeiten entweichenden Gase aufeinander wirken. — Hierauf stellt man durch Zusammengießen von Ammoniak und Salzsäure in einem Becher-



glase, zuletzt unter Benutzung verdünnter Flüssigkeiten und der Pipette auf ähnliche Weise eine neutrale Lösung her, wie oben bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Ammoniakflüssigkeit (§ 132) angegeben worden ist. Auch das Abdampfen der Lösung über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade, und die Krystallisation des Salzes werden in derselben Weise bewirkt, wie dort.

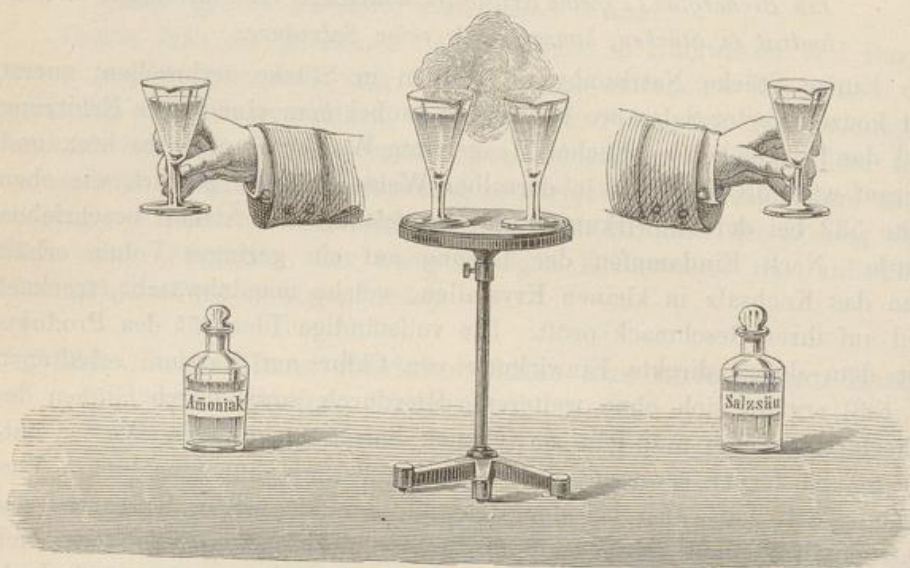


Fig. 681. Verhalten von Ammoniak zu Salzsäure.

**§ 138. Darstellung löslicher Chloride, Bromide, Jodide aus unlöslichen Basen und wässriger Salzsäure.**

*Mehrere Probiergläser mit Gestell. Magnesia, Kalk; Eisenoxyd, Zinkoxyd, Manganoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Kadmiumoxyd, arsenige Säure, konzentrierte reine Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure.*

Die Oxyde werden in derselben Weise im Probiergläschen mit wässriger Salzsäure (bezw. Brom- oder Jodwasserstoffsäure) behandelt, wie oben (§ 134) bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf unlösliche Oxyde beschrieben wurde (Fig. 682). Sie lösen sich darin unter verschiedener Färbung. Mit Salzsäure geben Magnesia, Kalk, Zinkoxyd, Quecksilberoxyd und Kadmiumoxyd eine farblose, Eisenoxyd eine dunkelgelbe, Uranoxyd eine hellgelbe und Kupferoxyd eine blaugrüne Lösung. Brom- und Jodwasserstoff geben ähnliche Resultate. Wenn man von den Oxyden nicht zu geringe Mengen nimmt und die Lösung durch Erhitzen bewirkt, so wird man in mehreren Fällen nach dem



Abkühlen Krystalle abgeschieden finden. — Arsenige Säure, welche durch Kalilauge zu Kaliumarsenit gelöst wird (S. 532), löst sich in kochender, mäßig verdünnter Salzsäure in reichlicher Menge zu Arsentrichlorid (Dämpfe sehr giftig!) auf.

Dafs auch in diesen Fällen das durch Wechselersetzung gebildete Wasser ausgeschieden wird, läfst sich nach Analogie schliessen. Die entstandenen Salze sind also Chloride (Haloidsalze oder Haloide).

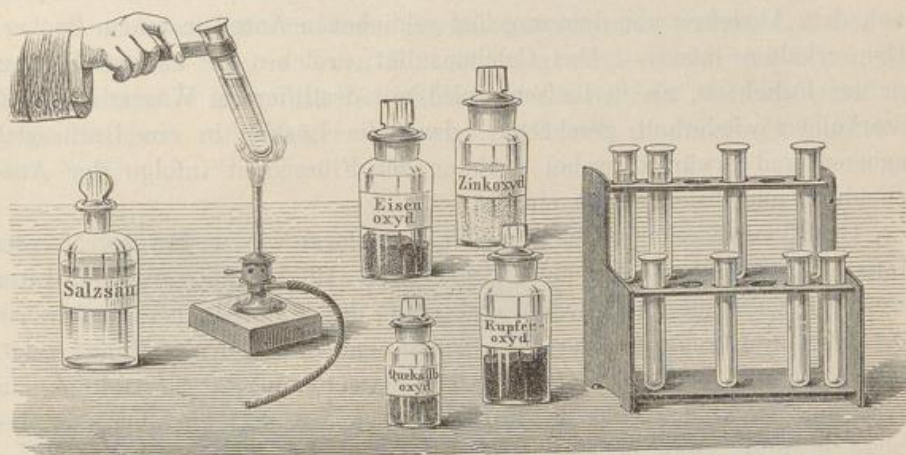


Fig. 682. Auflösen von Oxyden in Salzsäure.

#### IV. Allgemeine Eigenschaften der Salze.

##### § 139. Löslichkeit und Krystallisation.

a) Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Kaliumchromat, Chlorbarium, Eisensulfat, Zinksulfat, Bleinitrat, Kupfersulfat; Bariumsulfat, Calciumsulfat, Bleichlorid, Bleijodid, Silberchlorid. Mehrere Bechergläser (5 oder 6).

b) Hohes Cylinderglas mit Einhängesieb von Kupfer.

c) Hoher Fußcylinder mit Glasplatte.

d) Kreisförmige Holzscheibe mit Stift; eindazupassendes Becherglas.

e) Ammoniumkupfersulfat, Ammoniumsulfat, beide fein gepulvert.

a) Die Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit, bezw. Unlöslichkeit der oben genannten Salze wird durch eine Reihe von Parallelversuchen dargethan, indem man in verschiedenen Bechergläsern destilliertes Wasser zum Sieden bringt und die vorher gepulverten Salze löffelweise einträgt.



solange sich bei der Siedetemperatur noch etwas löst. Darauf werden die Lösungen zur Abkühlung beiseite gesetzt. Bariumsulfat und Silberchlorid werden in Probiergläsern mit Wasser erhitzt und das Wasser nach dem Absetzen des unlöslichen Salzes in Uhrgläsern verdampft, um zu zeigen, daß von den Salzen nichts gelöst wurde. — Das Bleijodid, welches in heißem Wasser verhältnismäßig leicht, in kaltem aber schwer löslich ist, giebt eine schöne Krystallisation in goldglänzenden Blättchen, wenn man das Salz mit relativ viel Wasser kocht und die heiße Lösung nach dem Abgießen von dem ungelöst gebliebenen Anteil in einem Becherglase erkalten läßt. — Das Calciumsulfat, welches in kaltem Wasser leichter löslich ist, als in heißem, wird mit destilliertem Wasser in einem Literkolben wiederholt geschüttelt, dann die Lösung in ein Becherglas gegossen und erwärmt, wobei Trübung der Flüssigkeit infolge der Ausscheidung ungelösten Salzes eintritt.

Der Krystallisationsversuch mit Kaliumchlorat wird in etwas größerem Maßstabe ausgeführt. In einem Becherglase (12) bringt man einen Liter destilliertes Wasser zum Sieden und rührt das Kaliumchlorat löffelweise ein, bis die Lösung an der Oberfläche eine dünne Krystallhaut zeigt. Man verdünnt sie hiernach wieder mit Wasser, um die Krystallhaut zu lösen und stellt das Glas in kaltes Wasser, bis die Ausscheidung des Salzes beginnt. Man hebt es dann wieder aus der Lösung und stellt es zu weiterer Kühlung auf ein Tischchen. Die Krystalle scheiden sich innerhalb der Flüssigkeit aus, sinken zu Boden und zeigen dabei die Farben dünner Blättchen in großer Schönheit, besonders wenn man die Lösung von der Sonne beleuchten läßt (Fig. 692, S. 544).

Bei der Auflösung von Salzen in Bechergläsern setze man diese auf ein Schutzblech und rühre mit einem Hornlöffel um, damit die Ablagerung ungelösten Salzes vermieden und ein Springen des Glases verhütet werde.

b) Eine bequeme Art, konzentrierte Salzlösungen ohne Erwärmen und ohne Umrühren oder Schütteln darzustellen, besteht darin, daß man die Salze nicht in das Wasser einschüttet, sondern mit den obersten Schichten desselben in Berührung bringt. Man kann sich hierzu eines in ein Becherglas einzuhängenden Metallsiebes\* bedienen (Fig. 683), welches man mit dem Salz vollfüllt, worauf man das ganze Glas bis an den Rand des Siebes mit Wasser füllt. Oder man bindet das zu lösende Salz in genügender Menge in Leinwand ein und hängt es an einem über den Rand des Glases gelegten Stabe auf (Fig. 684). Ist das Salz gefärbt,

\* Das Metall des Siebes darf durch das Salz nicht angegriffen werden; man hänge also z. B. kein eisernes Sieb ein, wenn man Kupfervitriolkrystalle lösen will.



so bemerkt man alsbald an der einen Seite des Glases herabsinkende Ströme der Lösung, welche sich am Boden sammeln, während sich an der anderen Seite der Flüssigkeit ein aufsteigender Strom von Wasser oder verdünnter Lösung herstellt. Dies dauert so lange, bis die Lösung vollständig gesättigt ist. Stellt man zur Vergleichung ein gleich großes Glas daneben, füllt es bis zur gleichen Höhe mit Wasser und wirft das Salz auf den Boden, ohne umzurühren, so bleibt die konzentrierte Lösung selbstverständlich unten und die Lösung hört bald auf (Fig. 685).

In noch einfacherer Weise gewinnt man konzentrierte Lösungen, wenn man das Salz in einen Kolben bringt und diesen verkehrt in das Wasser hängt. Man füllt den Kolben mit dem Salz ziemlich ganz an, gießt ihn ganz voll Wasser und setzt einen weit durchbohrten Kork auf,

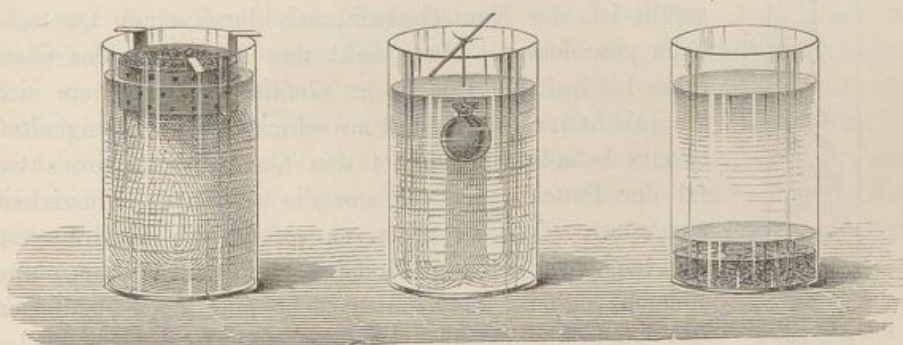


Fig. 683.

Fig. 684.

Fig. 685.

Lösen von Salzen.

in dem ein kurzes Glasrohr steckt. Mit einer raschen Wendung kehrt man ihn um und hängt ihn mittels eines Filtrierdreiecks oder einer Filtriertasse in das bereitstehende Glas mit dem Lösungswasser, so daß das untere Ende des Glasrohrs ein wenig in letzteres taucht.

c) Das Niedersinken der Salzlösung in dem Wasser läßt sich nach F. C. G. MÜLLER\* besonders schön mit der stark gefärbten Lösung des Kaliumpermanganats beobachten. Man befestige auf einer Glasplatte mittels eines Stückchen Wachsstock einen größeren Krystall des genannten Salzes und bedecke mit der Platte einen großen, fast ganz mit Wasser gefüllten Fußcylinder so, daß der Krystall in vertikaler Stellung etwa 10 mm tief in die Flüssigkeit eintaucht (Fig. 686). Sofort sinkt ein roter Faden von Salzlösung herab. Infolge der Reibung der niedersinkenden Lösung in dem Wasser bilden sich an dem Faden zuerst kugelige An-

\* Chem. Centr.-Blatt 1887, S. 446.



schwellungen, welche sich zu glockenförmigen Gebilden erweitern und schliesslich in schöne wirbelnde, sich oftmals durchdringende Ringe verwandeln.

d) Um Salzlösungen von verschiedenem spezifischen Gewichte so übereinander zu schichten, daß sie sich nicht mischen, gießt man nach HANDL\* nicht die leichtere Flüssigkeit auf die schwerere, sondern bringt umgekehrt die schwerere Flüssigkeit unter die leichtere, wodurch letztere langsam nach oben verdrängt wird. Es kann geschehen, indem man in das Gefäß, welches die schwerere Flüssigkeit enthält, einen Winkelheber taucht, der durch einen längeren Kautschukschlauch mit einer dünnen, in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre verbunden ist. Der Heber wird angesaugt, und sobald das Glasrohr bis an die Spitze gefüllt ist, der Kautschukschlauch durch einen Quetschhahn geschlossen. Man senkt nun die Spitze des Glasrohrs bis auf den Boden des Gefäßes, in welchem sich die leichtere der beiden zu schichtenden Flüssigkeiten bereits befindet und öffnet den Quetschhahn vorsichtig. Ist der Druck, mit welchem die schwerere Flüssigkeit ausströmt, nicht zu groß, so erfolgt die Verdrängung der leichteren Flüssigkeit mit einer großen Ruhe und Regelmäßigkeit. Schliesslich zieht man nach Schließen des Quetschhahns das Glasrohr sehr langsam wieder zurück.

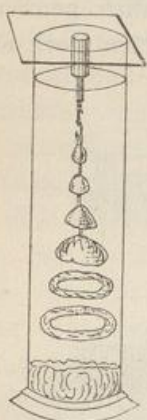


Fig. 686.

Nach POSKE\*\* verfährt man folgendermaßen. Man bringt zuerst die dichtere Flüssigkeit in das Gefäß und läßt darauf eine dünne kreisförmige Holzscheibe schwimmen, in welche ein kurzer Holz- oder Metallstift zentrisch und senkrecht zur Fläche eingefügt ist. Dann gießt man die zweite leichtere Flüssigkeit langsam an dem nach oben herausragenden Stift entlang, wodurch sie sich in horizontaler Richtung über die Flüssigkeit verbreitet, so daß man eine vollkommen scharfe Grenzfläche erhält, welche sogar die Erscheinung der totalen Reflexion mit großer Klarheit zeigt.

e) Verdrängung eines Salzes aus seiner Lösung durch ein anderes. Zwei gleich große Probiergläser fülle man mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumkupfersulfat zu  $\frac{2}{3}$  ihrer Höhe an, versetze den Inhalt des einen mit zwei Messerspitzen fein gepulverten Ammonium-

\* Zeitschrift für Instrumentenkunde. — Chem. Centr.-Blatt 1885, S. 467.

\*\* Zeitschrift zur Förderung des physikal. Unterrichts, Bd. 2, S. 70. — Chem. Centr.-Blatt 1885, S. 467.



sulfats und schüttele ein bis zwei Minuten tüchtig. Nach kurzer Ruhe ist die Lösung fast oder völlig farblos, jedenfalls sehr viel weniger gefärbt, als die danebenstehende ursprüngliche Lösung (RÜDORFF).

#### § 140. Übersättigte Lösungen.

*Krystallisiertes Natriumsulfat, krystallisiertes Natriumhyposulfit; mehrere Kolben von 400 ccm Inhalt, destilliertes Wasser; eine kleine Kolbenvorlage.*

a) Natriumsulfat. 200 g gepulvertes Natriumsulfat werden in etwa 200 ccm Wasser durch Erwärmen in einem Glaskolben gelöst, die Öffnung des Kolbens mit Baumwolle verstopft und die Lösung der Ruhe überlassen. Sie krystallisiert bei der Abkühlung nicht. Man bereitet in dieser Weise mehrere Kolben vor. Nach dem völligen Erkalten wirft man in den einen einen Krystall von Natriumsulfat, den Inhalt des anderen gießt man unter Schütteln rasch in eine Krystallisationsschale, und in den dritten taucht man einen Glasstab, mit welchem man den Boden reibt. In allen drei Fällen erstarrt die Masse krystallinisch.

b) Natriumhyposulfit. Ein Eßlöffel des Salzes wird in einer kleinen langhalsigen Kolbenvorlage durch gelindes Erwärmen geschmolzen; hierauf verschließt man die Öffnung des Halses mit Baumwolle, spannt die Vorlage in einen Retortenhalter und läßt erkalten. Das Krystallisieren der übersättigten Lösung bewirkt man wie unter a) angegeben.

#### § 141. Ziehen großer Krystalle.

*Eine große Porzellanschale, eine große gläserne Krystallisationsschale. Gewöhnlicher Alaun. — Ein norwegischer Kochtopf.*

Krystalle werden um so größer, je langsamer ihre Abscheidung aus der Lösung erfolgt; alle Mittel, welche diesen Prozeß verlangsamen, werden also zur Bildung großer Krystalle geeignet sein. Man benutzt hierzu entweder die langsame Abkühlung heißer oder die langsame Verdunstung kalt gesättigter Lösungen.

a) Langsame Abkühlung. Ein gut krystallisierendes Salz, z. B. Kaliumnitrat, Alaun oder Kaliumdichromat, wird gepulvert, und in siedendes Wasser löffelweise so lange davon eingetragen, als sich darin noch etwas löst. Die Lösung muß völlig klar sein. Das noch heiße Gefäß wird sogleich von schlechten Wärmeleitern umgeben, was am einfachsten dadurch geschieht, daß man es in einen weiten, dick mit Baumwolle ausgelegten Topf stellt und auch von oben mit Baumwolle bedeckt. Die Lösung hält sich hierin stundenlang heiß, und währenddessen haben die Krystalle Zeit, sich in schönen, regelmäßig gestalteten Exemplaren auszubilden. Nachdem sich das Gefäß auf die Lufttemperatur abgekühlt



hat, nimmt man es heraus und gießt die Mutterlauge ab. Will man die Krystalle aufbewahren, so wählt man als Krystallisationsgefäß einen gut verschließbaren Kolben. Als eines schlechten Wärmeleiters kann man sich zu diesem Versuche sehr vorteilhaft des seit der Pariser Industrie-Ausstellung vom Jahre 1867 allgemein bekannten norwegischen Kochtopfs (oder norwegische Küche) bedienen. Derselbe besteht aus einem kubischen Holzkasten von 25—30 cm Seitenlänge, dessen Boden, Deckel und Seitenwände mit einer 5—6 cm dicken Schicht von Filz dicht ausgekleidet sind, so daß in der Mitte nur eine verhältnismäßig geringe Höhlung übrig bleibt. In diese setzt man das heiße Gefäß, deckt ein dazu gehöriges wattiertes Kissen auf und verschließt den Deckel fest.

b) Langsame Verdunstung. Wenn man eine kalt gesättigte Lösung der langsamen Verdunstung überläßt, so scheidet sie kontinuier-

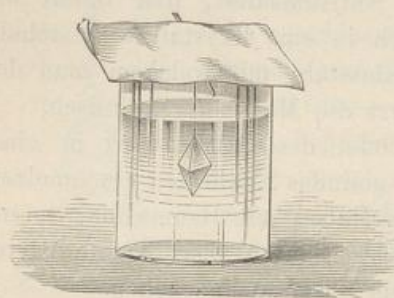


Fig. 687.



Fig. 688.

Ziehen von Alaunkrystallen.

lich eine der verdunsteten Wassermenge entsprechende Salzmenge aus; die Krystalle wachsen langsam und um so regelmässiger, je langsamer die Verdunstung fortschreitet. Man kann auf diese Weise ganz regelmässig ausgebildete Krystalle ziehen. Das hierzu geeignete Verfahren ist folgendes:

In einer Porzellanschale wird Wasser zum Kochen erhitzt und so lange gepulverter Alaun eingetragen, bis sich an der Oberfläche des Wassers eine Salzhaut zeigt. Dann wird die Lösung in ein Becherglas gegossen, wenn nötig durch ein großes Filter hineinfiltrierte, worauf die Krystallisation alsbald beginnt. Man wartet die erste rasche Krystallisation ab, bis die Lösung nur noch lauwarm ist; dann hängt man einen festen Zwirnfaden hinein. Sobald sich an demselben einige deutliche Krystalle abgesetzt haben, entfernt man ihn aus der Lösung, beseitigt alle Krystalle bis auf einen möglichst regelmässig ausgebildeten. Dieser wird in die völlig erkaltete Lösung, welche man von den ausgeschiedenen Krystallen ab- und in ein neues Glas gegossen hat, vermittelt eines da-



rüber gelegten Stabes eingehängt und längere Zeit hindurch sich selbst überlassen (Fig. 687). Der Krystall wächst an allen Seiten regelmäßig fort und kann unter geeigneten Umständen eine sehr beträchtliche Gröfse erreichen. Auch auf andere Weise läfst sich ein regelmäßiges Wachsen erzielen. Man sucht sich einen kleinen, möglichst gut ausgebildeten oktaëdrischen Alaunkrystall zu verschaffen, legt diesen in eine kalt gesättigte Alaunlösung und wendet ihn täglich um, so dafs er in regelmäßiger Aufeinanderfolge nach und nach auf alle acht Flächen zu liegen kommt (Fig. 688).

Zur Ausführung dieser Versuche eignet sich der Chromalaun ebenso gut, wie der gewöhnliche. Da beide isomorph sind, kann man den einen mit einer Krystallhaut des anderen überziehen. Man läfst zuerst einen Chromalaunkrystall bis zu einer ansehnlichen Gröfse wachsen und legt ihn dann in eine gesättigte Lösung von gewöhnlichem Alaun.

Sind die Krystalle vor dem Einlegen in die Lösung beschädigt, so werden durch den Krystallisationsprozeß zunächst die fehlenden Teile ergänzt, und erst wenn die regelmäßige Gestalt wieder hergestellt ist, beginnt das Wachsen. Bricht man demnach von einem oktaëdrischen Alaunkrystall die sechs Ecken und von einem anderen die zwölf Kanten ab und legt beide in eine gesättigte Lösung von Chromalaun, so sind die Defekte schon nach einigen Tagen wieder repariert. Der erste Krystall erscheint dann weifs mit violetten Ecken, der zweite weifs mit violetten Kanten. Ein Wachsen der Flächen hat also nicht stattgefunden.

Die Bildung regelmäßiger, gut ausgebildeter Krystalle gelingt auch, wenn man sich dieselbe innerhalb einer Masse vollziehen läfst, in welcher die Krystalle schweben bleiben. Man stelle durch Fällung von Alaun mit Ammoniak Thonerdehydrat her und wasche dasselbe nach dem Dekantieren möglichst gut aus. Dann übergiefse man es (nach GAWALOVSKI\*) mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Schwefelsäure und überlasse den Brei mehrere Monate lang der Ruhe. In dem überschüssigen Thonerdebrei findet man dann sehr regelmäßig ausgebildete Oktaëder, welche ein wasserhaltiges Aluminiumsulfat sind.

#### § 142. Reinigung von Salzen durch Umkrystallisieren.

*Eine grofse Porzellanschale, das zu reinigende Salz, eine Krystallisationsschale mit Filtriergestell, Trichter und Faltenfilter.*

Zuerst löst man das Salz in heifsem Wasser auf und filtriert heifs (Fig. 689). Ist es nicht allzustark verunreinigt, so genügt eine einmalige Krystallisation, im anderen Falle wiederholt man die Arbeit, indem man

\* Chem. Centr.-Blatt 1885, S. 721.



nach 24 Stunden den Krystallkuchen von der Mutterlauge durch Abgießen der letzteren trennt, zerschlägt, wieder löst, die Lösung zur Krystallisation bringt, den Kuchen abermals von der Mutterlauge trennt etc. Die

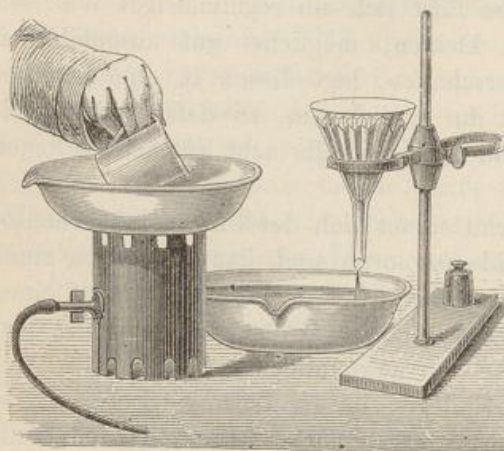


Fig. 689.

Umkrystallisieren von Salzen.

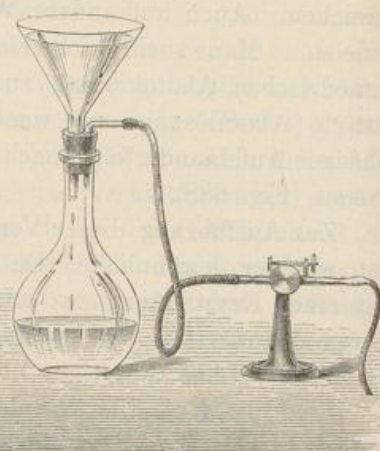


Fig. 690.

Absaugen der Mutterlauge von Salzen.

anhaftende Mutterlauge muß jedesmal durch Abwaschen beseitigt werden. Am vollständigsten gelingt die Reinigung, wenn man die Bildung großer

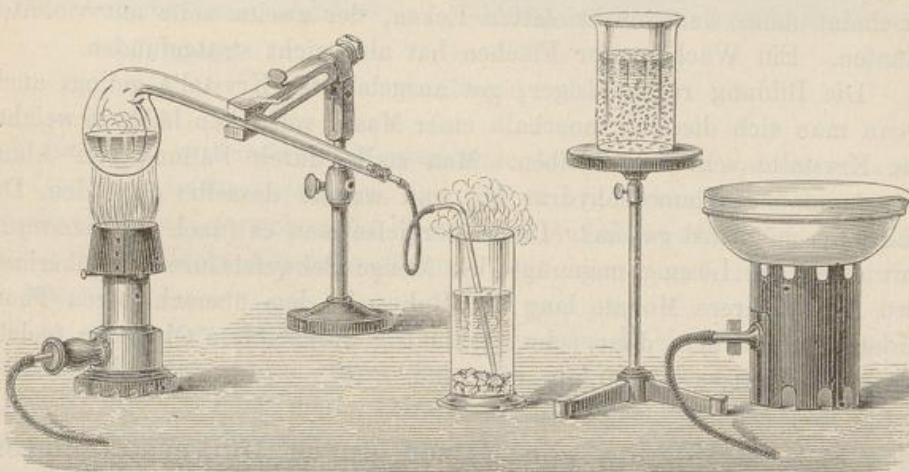


Fig. 691. Überhitzen von Chlorealciumlösung durch latente Wärme.

Fig. 692. Auflösen und Krystallisieren von chloresurem Kali.

Krystalle und zusammenhängender Krystallkrusten, welche immer etwas Mutterlauge einschließen, verhindert. Man rührt deshalb während des Erkaltens, sobald sich die ersten kleinen Krystalle abzuschneiden beginnen,



häufig um, wodurch ein Krystallmehl entsteht, welches man nach völligem Erkalten auf einem glatten Filter sammelt und auswäscht. Das Auswaschen beschleunigt man unter Anwendung einer Wasserluftpumpe. Man bedeckt das Krystallmehl im Trichter mit einer kreisförmigen Scheibe von Filtrierpapier, auf welche man das Waschwasser gießt (Fig. 690).

### § 143. Siedetemperatur gesättigter Salzlösungen.

*Eine Porzellanschale, ein Löffel, ein Thermometer mit großer, weit sichtbarer Skala, trocknes kohlen saures Kalium, Chlorcalcium oder andere Salze. — Eine Retorte (4), ein Fußcylinder.*

Man bringt in einer Porzellanschale Wasser zum Sieden und läßt die Temperatur beobachten, darauf trägt man das betreffende Salz löffelweise ein und wartet nach jedesmaligem Eintragen, bis die Lösung von neuem zu sieden beginnt. In dieser Weise steigt der Siedepunkt allmählich, bis das dem entsprechenden Salze zugehörige Maximum erreicht ist. Auch ohne Thermometer läßt sich die Erhöhung des Siedepunkts über  $100^{\circ}$  darthun, wenn man etwas Wasser auf erhitzte Salzlösung gießt, welches sofort zu sieden beginnt, oder indem man in ein Glasrohr mit angeblasener Kugel (wozu das Ätherthermometer S. 444 dienen kann) etwas Wasser bringt und die Kugel in die überhitzte Lösung taucht: man wird bald reichliche Dampfströme aus dem Rohre austreten sehen.

Eine hübsche Modifikation des Versuchs ist folgende. Man fülle in einen Fußcylinder 100 ccm Wasser und erhitze dasselbe durch Einleitung von Dämpfen aus einer Retorte zum Sieden, dann trage man löffelweise kohlen saures Kalium oder Chlorcalcium ein. Hierdurch wird jedesmal das Sieden unterbrochen und tritt erst nach einiger Zeit wieder ein, wobei der Siedepunkt immer höher steigt (Fig. 691). Bei Chlorcalcium kann man ihn leicht bis über  $120^{\circ}$  steigern. Obgleich also der Dampf nur  $100^{\circ}$  heiß ist, erhitzt er doch die Lösung erheblich höher, indem er seine latente Wärme abgibt. Bis zum Maximum läßt sich indes die Siedetemperatur auf diese Weise nicht steigern, da die Lösung niemals gesättigt werden kann.

## V. Krystallwasser.

### § 144. Entwässerung von Salzen und Wiederaufnahme des Krystallwassers.

- a) *Eine tubulierte mit Asbestmantel umhüllte Retorte (3 oder 4) mit Halter, ein Kühlapparat, ein graduierter Cylinder (100 ccm) als Vorlage, eine Handwage. Krystallisiertes Natriumcarbonat.*



b) Eine Reibschale, eine Porzellanschale (7), ein starkwandiges Becherglas, eine Teilpipette, welche mindestens 60 ccm Wasser faßt, eine Handwage, ein Thermometer. Krystallisierter Kupfervitriol.

a) Entwässern von Soda; quantitativer Versuch. Gut krystallisiertes, nicht verwittertes Natriumcarbonat wird in einer Reibschale gröblich gepulvert und 100 g davon in eine Retorte gefüllt. Diese verbindet man mit einem Kühlapparat, und erhitzt, anfangs sehr vorsichtig bis zum Schmelzen des Salzes. Dann kann man die Hitze etwas steigern, während man gut kühlt und einen graduierten Cylinder von 100 ccm als Vorlage benutzt. Sobald das Salz anfängt trocken zu werden, ist es nötig, alle Aufmerksamkeit darauf zu verwenden, um zu verhüten, daß



Fig. 693. Reiben von Kupfervitriol.

Fig. 694. Entwässern von Kupfervitriol.

Fig. 695. Wiederaufnahme des Krystallwassers.

einzelne etwa im Retortenbauche kondensierte Wassertröpfchen zurückfließen und mit dem stark erhitzten Glase in Berührung kommen; ein Zerspringen des letzteren wäre die unvermeidliche Folge. Zuletzt giebt man starke Glühhitze, um die letzten Anteile des Wassers zu vertreiben, wenn der Versuch in dieser Weise gut zu Ende geführt wird, findet man in der Vorlage 62,8 ccm Wasser (Prozentgehalt des Salzes an Krystallwasser).

b) Wiederaufnahme des Krystallwassers. Um die bedeutende Wärmeentwicklung zu zeigen, welche bei der Wiederaufnahme des Krystallwassers eintritt, reibe man 150 g Kupfervitriol zu feinem Pulver (Fig. 693) und erhitze dieses über einer kleinen Lampe vorsichtig unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, bis es völlig weiß erscheint (Fig. 694). Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, weil hierdurch das Salz selbst teilweise zersetzt werden würde. Dann schüttet man es in ein



dickwandiges Becherglas und läßt es darin bedeckt erkalten. Mittels der Pipette werden dann 54 ccm Wasser abgemessen, in ein kleines Becherglas gegossen und rasch auf das Pulver geschüttet (Fig. 695), während man mit dem Thermometer umrührt; die Salzmasse nimmt ihre blaue Farbe wieder an, backt zu einem festen Kuchen zusammen und das Thermometer steigt über 100°.

**§ 145. Farbenveränderung beim Entwässern von Salzen und bei der Wiederaufnahme von Krystallwasser. Sympathetische Tinte.**

*Eine Lösung von Kobaltchlorür, eine andere mit dem gleichen Volum Nickelchlorür vermischt. — Kaliumplatincyänür, Magnesiumplatincyänür, Bariumplatincyänür, Calciumplatincyänür.*

Wenn man in einer Porzellanschale eine Lösung von Kobaltchlorür zur Trockne dampft, so ändert sich, sobald die letzten Anteile des Wassers verdampft sind, die Farbe aus rosarot in tief dunkelblau, stellt sich aber beim Zusatz von Wasser wieder her. In Alkohol löst sich das wasserfreie Salz mit tief dunkelblauer Farbe auf, welche beim vorsichtigen Verdünnen der Lösung mit Wasser erst violett und dann rot wird. Daß auch in wässriger Lösung das wasserfreie Salz bestehen kann, erkennt man daran, daß eine konzentrierte wässrige Lösung ihre rote Farbe in blau verändert, wenn man sie mit konzentrierter Salzsäure versetzt, jedenfalls infolge von Wasserentziehung durch die Säure. Für die sympathetische Tinte müssen die Lösungen so stark verdünnt sein, daß Schriftzüge, die man damit auf Papier macht, kaum sichtbar erscheinen. Das Sichtbarmachen derselben erfolgt, indem man das Papier nach dem Trocknen an der Luft im Luftbade oder auf einem Ofen vorsichtig erwärmt; die Salze verlieren hierbei ihr Krystallwasser. Kobaltchlorür wird intensiv blau und das gemischte Nickel- und Kobaltchlorür intensiv grün. Das Verschwinden der sichtbar gewordenen Schrift tritt schon beim Liegen in gewöhnlicher feuchter Luft nach kurzer Zeit ein, augenblicklich dagegen wenn man das Papier in die Dämpfe kochenden Wassers hält. Der Versuch läßt sich beliebig oft wiederholen und das Papier beliebig lange aufbewahren.

Einen besonders schönen und auffallenden Farbenwechsel zeigen gewisse Doppelsalze des Platins bei der Aufnahme des Krystallwassers. Ein mit einer Lösung von Magnesiumplatincyänür getränkter Papierstreifen erscheint nach dem Trocknen an der Luft lebhaft rot, wird aber durch gelinde Wärme infolge der Austreibung des Krystallwassers farblos. Beim Erkalten an gewöhnlicher Luft nimmt er seine ursprüngliche rote Farbe allmählich wieder an. Calciumplatincyänür ist in wasserhaltigem



Zustände lebhaft kanariengelb, und ein damit getränkter Papierstreifen zeigt in lufttrocknem Zustande diese Farbe, verliert sie durch gelindes Erwärmen und nimmt sie schon durch einfaches Anhauchen wieder an. Wendet man eine gemischte Lösung von Barium- und Kaliumplatincyänür an, so erhält man ein Papier, welches nach dem Trocknen eine unscheinbare gelblich-weiße Farbe zeigt. Diese geht beim gelinden Erwärmen durch gelb und orange in rot über, welches bei starkem Erwärmen wieder verschwindet und sich in das ursprüngliche Gelblichweiß umwandelt. Überläßt man nun den Papierstreifen sich selbst, so durchläuft er dieselbe Farbenskala von gelb bis rot abermals, um schließlich wieder blaßgelb zu werden. (SCHORAS.\*)

Anwendung finden derartige, ihre Farbe in feuchter und trockener Luft ändernden Salze bei der Herstellung der sogenannten Barometerblumen.

#### § 146. Wärmebindung beim Auflösen krystallisierter Salze, Kältemischungen.

*Chlorkalium, Chlorcalcium, Ammoniumnitrat, Natriumcarbonat, Kochsalz, Natriumsulfat.*

Wenn Salze, welche beim Zusammenbringen mit Wasser kein Wasser mehr binden, gelöst werden, so tritt immer eine mehr oder weniger starke Temperaturerniedrigung infolge von Wärmebindung (latente Schmelzwärme oder Lösungswärme) ein. Diejenigen Salze, welche fähig sind, Krystallwasser aufzunehmen, müssen in krystallisiertem Zustande angewendet werden. Man muß hierbei die Lösung durch Umrühren möglichst beschleunigen. Löst man in dieser Weise 150 g krystallisiertes Chlorkalium in 400 ccm Wasser, so erhält man eine Temperaturerniedrigung um 11°; 200 g Ammoniumnitrat, in 300 ccm Wasser gelöst, erniedrigen die Temperatur um 25—27°. Wendet man also Brunnenwasser von gewöhnlicher Temperatur an, so läßt sich leicht eine Kälte von — 15 bis — 17° erzeugen. Probiergläser von mittlerer Weite mit Wasser gefüllt, welche man in die Lösung taucht, frieren nach 10—15 Minuten vollständig aus. Um die Eismassen herauszuholen, erwärmt man die Gläser von außen in der Flamme einer Lampe und giebt, indem man sie verkehrt in der Hand hält, einige kräftige Rucke nach unten.

Stärkere Kälteeffekte erhält man durch Mischen der Salze mit Schnee. Rührt man 1 kg Kochsalz mit 3 kg Schnee zusammen, so sinkt die Temperatur bis auf — 21°, und wenn man 4 kg krystallisiertes Chlorcalcium mit 3 kg Schnee rasch mischt, so wird eine Kälte von — 38 bis

\* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 3, S. 14. — *Chem. Centr.-Blatt* 1870, S. 81.



— 40° erzeugt, durch welche man Quecksilber in Probierröhren leicht zum Frieren bringen kann. Dieser Versuch kann nur in strenger Winterkälte ausgeführt werden, wenn der Schnee staubig trocken ist. Um das Chlorcalcium in einer geeigneten Form zu erhalten, löst man das rohe käufliche Salz in Wasser und dampft die Lösung in einer großen Porzellanschale so lange ein, bis der Siedepunkt auf etwa 128° gestiegen ist. Beim langsamen Erkalten krystallisiert dann das wasserhaltige Salz in langen Nadeln aus, welche man mit einer Mörserkeule möglichst fein zerdrückt. Besser ist es, während des Erkaltens fleißig umzurühren, wodurch man das Salz gleich in Form eines feinen Krystallmehles erhält, welches mit der Flüssigkeit einen dicken Brei bildet. Dieser wird mittels eines Löffels in ein Vorratsgefäß ausgeschöpft und läßt sich in breiigem Zustande einige Zeit aufbewahren, doch muß man von Zeit zu Zeit die Masse wieder umrühren, sonst erstarrt sie wohl zu einer harten Masse, die sich nur sehr schwierig wieder zerkleinern läßt.

Bei dieser Gelegenheit läßt sich sehr leicht die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren darthun, wenn man eine kleine (nicht tubulierte) Kugelvorlage mit langem, engem Halse so weit mit Wasser füllt, daß dieses noch 6—8 cm im Halse steht, und das Gefäß in die Kältemischung steckt. Die Wassersäule im Halse ist wegen ihres geringen Durchmessers bereits völlig ausgefroren, wenn im Innern der Kugel noch ein größerer Anteil des Wassers flüssig ist. Da sich dies wegen des Eisstöpsels jetzt nicht mehr ausdehnen kann, so zersprengt er das Glas, und infolgedessen vernimmt man ein fortwährendes Krachen. In der Regel springt die Kugel unter Bildung lauter schmaler sphärischer Zweiecke, welche sich leicht von der Eiskugel abnehmen lassen.

Um die Gewalt zu zeigen, welche das Wasser infolge der beim Gefrieren eintretenden Ausdehnung übt, hat RÜDORFF\* gußeiserne Hohlzylinder von 160 mm Länge und 50 mm äußeren Durchmesser bei 15 mm Wandstärke mit ausgekochtem Wasser von + 4° gefüllt, mit einer Schraube fest verschlossen und in eine Kältemischung aus 3 Teilen Schnee und 1 Teil Kochsalz gelegt. Nach 40—60 Minuten zerspringen dieselben mit lebhaftem Knalle, wobei in einem Falle ein Sprengstück mit solcher Heftigkeit weggeschleudert wurde, daß es die Wand eines Zinkeimers durchschlug und weit wegflog. RÜDORFF erklärt dies damit, daß das Wasser unter dem starken Drucke, den es durch seine Ausdehnung erleidet, längere Zeit im unterkühlten Zustande, also flüssig, bleibt und dann plötzlich gefriert, was übrigens BOUSSINGAULT\*\* direkt nachgewiesen hat.

\* *Pogg. Ann.*, Bd. 144, S. 328.

\*\* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 74, S. 77. — *Chem. Centr.-Blatt* 1872, S. 97.



Eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung (um circa  $25^{\circ}$ ) erhält man auch durch Mischen von 1 Teil gepulvertem, krystallisiertem schwefelsauren Natron mit 2—3 Teilen konzentrierter Salzsäure. Die Wärmebindung beruht hier weniger auf dem Übergang eines festen Körpers in den flüssigen Zustand, als vielmehr auf den dabei stattfindenden chemischen Reaktionen. Das schwefelsaure Natron setzt sich mit der Salzsäure zum Teil in Chlornatrium um und muß deshalb sein Krystallwasser abgeben und ebenso verliert die konzentrierte Salzsäure, in welcher der Chlorwasserstoff in der Form eines flüssigen Hydrats vorhanden ist, ihr Wasser. Bei beiden Vorgängen aber werden sehr bedeutende Wärmemengen latent.



Fig. 696. Natur der Salze.

Nach Beobachtungen von MORITZ findet beim Mischen von Schnee und Alkohol eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung statt. Diese beträgt für gleiche Teile Schnee und absoluten Alkohol etwa  $30^{\circ}$ . Auch mit gewöhnlichem Brennspritus ist sie immer noch sehr beträchtlich.

## VI. Natur der Salze.

### § 147. Reaktion verschiedener Salzlösungen.

*Kaliumcarbonat, Kaliumchromat, Borax, Natriumsulfat, Natriumnitrat, Natriumchlorid, Kupfersulfat, Ferrosulfat, Zinksulfat, Eisenchlorid, Bleinitrat.* — Eine entsprechende Zahl von Kelchgläsern, destilliertes Wasser, mehrere Streifen blaues und rotes Lackmuspapier.

Die Salzlösungen werden in die Kelchgläser gefüllt und Lackmuspapierstreifen eingetaucht (Fig. 696). Hierbei zeigen sich folgende Reaktionen. Natriumcarbonat, Natriumchromat und Natriumborax: alkalisch; — Natriumsulfat, Natriumnitrat und Natriumchlorid: neutral; — Kupfersulfat, Eisensulfat, Zinksulfat, Eisenchlorid, Bleinitrat: sauer.



## ZWEITES KAPITEL.

Darstellung von Salzen durch Einwirkung von Säuren  
(bezw. Alkalien) auf Metalle.§ 148. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und  
Salzsäure auf Zink und Eisen.

*Granuliertes Zink, Eisendraht, in kurze Stücke zerschnitten. Reine Schwefelsäure, reine Salzsäure.*

Die Säuren werden mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und vier Bechergläser (8) etwas über die Hälfte damit gefüllt: zwei mit verdünnter Salzsäure (Fig. 697) und zwei mit verdünnter Schwefelsäure (Fig. 698). Dann wirft man die Metalle hinein und bezeichnet den Inhalt der Gläser durch angeklebte Etiketten. Das Zink wird von beiden Säuren schon in der Kälte angegriffen und die Auflösung vollzieht sich, ohne daß man zu erhitzen braucht. Die Wasserstoffentwicklung ist so lebhaft, daß man das aus den offenen Bechergläsern entwickelte Gas entzünden kann, welches unter fortdauernden, prasselnden Explosionen weiter brennt. Die Auflösung des Eisens erfolgt mit weit geringerer Lebhaftigkeit, man unterstützt sie deshalb durch Erwärmen. Die Versuche lassen sich in einer Stunde nicht zu Ende führen. Man lasse daher die Gläser bis zur nächsten Stunde an einem warmen Orte (in schwach geheizten Sandbädern\*) stehen und Sorge dafür, daß nach völliger Erschöpfung der Säuren noch überschüssiges Metall vorhanden ist, auch gielte man Wasser nach, um das Eintrocknen der Lösungen zu verhüten. Wenn alle Wasserstoffentwicklung aufgehört hat und selbst bei stärkerer Erwärmung der Flüssigkeit nicht wieder von neuem eintritt, werden die Lösungen in vier Abdampfschalen filtriert, auf ein kleines Volum eingedunstet, in Krystallisationsschalen gegossen, diese mit Glasplatten bedeckt und zur Abkühlung beiseite gesetzt. Nach völligem Erkalten findet man blafsblaugrüne Krystalle von Eisensulfat, grasgrüne Krystalle von Eisenchlorür, farblose Krystalle von Zinksulfat und eine krystallinisch erstarrte Salzmasse von Zinkchlorid (wenn im letzteren Falle das Eindampfen weit genug fortgesetzt worden war, anderenfalls nur eine dicke, sirupartige Lösung).

\* Läßt man die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hört, besonders im Winter, die Einwirkung wegen Ausscheidung von Salz bald auf, auch wenn noch freie Säure vorhanden ist.



Man vergleiche mit diesen Versuchen die Einwirkung derselben Säuren auf die betreffenden Metalloxyde, welche ohne Wasserstoffentwicklung von statten geht, weil der Sauerstoff der betreffenden Metalloxyde sich mit dem Wasserstoff der Säuren zu Wasser verbindet.

**§ 149. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure (bezw. Bromwasserstoffsäure) auf andere Metalle.**

*Mehrere Bechergläser verschiedener Größe (1—8). Kalium und Natrium, Magnesium, Aluminium, Mangan, Nickel, Zinnfolie (Stanniol), Bleifolie (blank), Kadmium, Kupferblech, Quecksilber, Silberblech, Platinblech, Goldblech, verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Salzsäure, wässrige Bromwasserstoffsäure.*

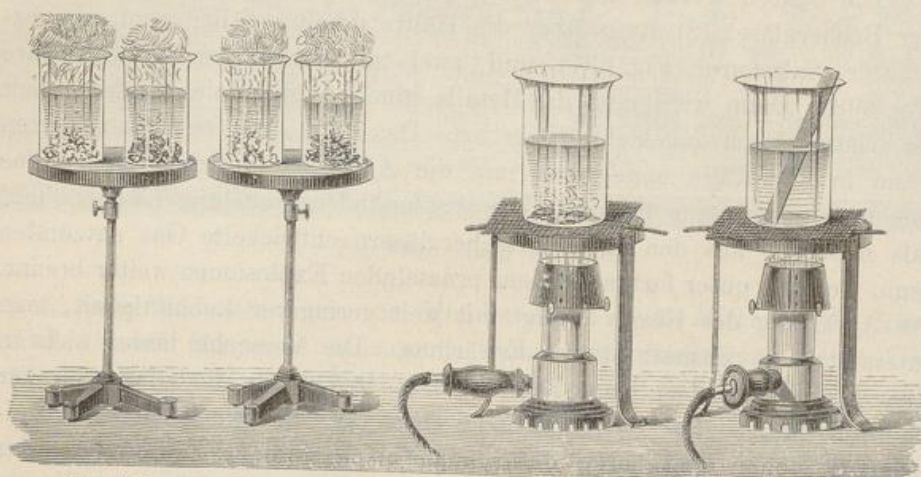


Fig. 697.

Fig. 698.

Auflösen von Eisen und Zinn in Salz- und Schwefelsäure.

Fig. 699.

Fig. 700.

Erhitzen von Zinn und Kupfer in Säuren.

Die Löslichkeit oder Nichtlöslichkeit der genannten Metalle in den oben genannten Säuren läßt sich leicht darthun. Kalium und Natrium werden von Schwefelsäure und Salzsäure unter stürmischer explosionsartiger Wasserstoffentwicklung rasch und leicht gelöst (Vorsicht!). Magnesiumband verschwindet in beiden Säuren rasch; auch Aluminium wird von Salzsäure mit größter Lebhaftigkeit angegriffen und aufgelöst, in Schwefelsäure geht die Lösung beträchtlich langsamer von statten. Das Mangan veranlaßt ebenfalls eine stürmische Wasserstoffentwicklung (Mangan oxydiert sich schon an feuchter Luft und zersetzt Wasser von 100° auch ohne Mitwirkung einer Säure) unter Bildung von Manganchlorür, bezw. Manganosulfat. Nickel löst sich in verdünnter Schwefel-



und Salzsäure ziemlich leicht und giebt grünlich gefärbte Lösungen. Zinnfolie wird nur von warmer verdünnter Salzsäure unter langsamer Wasserstoffentwicklung allmählich gelöst (Fig. 699), von Schwefelsäure nicht, Kadmium dagegen löst sich in beiden Säuren beim Erwärmen ziemlich leicht. Quecksilber, Kupfer (Fig. 700), Blei, Gold und Platin sind gegen beide Säuren indifferent.

Um den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs zu zeigen, werden mit Kupfer zwei Parallelversuche ausgeführt. Man erhitze etwa 500 ccm verdünnte Schwefelsäure zum Sieden, giesse die Hälfte davon noch warm in einen Kolben von 250 ccm Inhalt, so daß dieser ganz ausgefüllt ist, bringe einige Streifen blankgeputztes Kupferblech hinein und verstopfe das Gefäß. Die andere Hälfte der Säure giesse man in

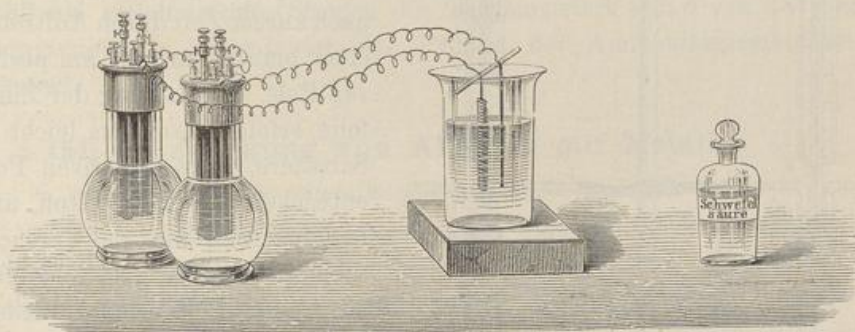


Fig. 701. Auflösen von Metallen unter Mitwirkung des elektrischen Stroms.

eine offene Krystallisationsschale über blankes Kupferblech oder Kupferdraht und lasse beide Gefäße 24 Stunden lang stehen. Die Säure in dem verschlossenen Kolben ist farblos und das Kupfer völlig blank geblieben, die in der Krystallisationsschale aber erscheint blau gefärbt durch aufgelöstes Kupfer. Jene kann man, wenn der Verschluss dicht ist, Monate lang stehen lassen, ohne daß sich ihr Inhalt irgend wie verändert. — Sehr rasch werden dünne Kupferspäne gelöst, wenn man sie in einer offenen Krystallisationsschale mit starker Salzsäure übergießt und an der Luft stehen läßt. Man erhält schon nach einigen Tagen eine konzentrierte Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, welche auf Zusatz von Wasser das Salz als feines weißes Krystallpulver abscheidet.

Daß auch andere Hydrosäuren lösend auf Metalle einwirken, zeigt man durch Erwärmen von Eisen-, bzw. Zinkstaub mit wässriger Bromwasserstoffsäure, wodurch unter Wasserstoffentwicklung die betreffenden Haloide entstehen.



§ 150. **Einwirkung von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure auf Metalle unter Mitwirkung des elektrischen Stroms.**

*Ein Becherglas oder eine Krystallisationsschale, eine zwei- oder dreipaarige galvanische Batterie, verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Salzsäure. Spiralig gewundener Kupferdraht, Zinnfolie.*

Die zu lösenden Metalle werden mittels eines Platindrahts mit dem

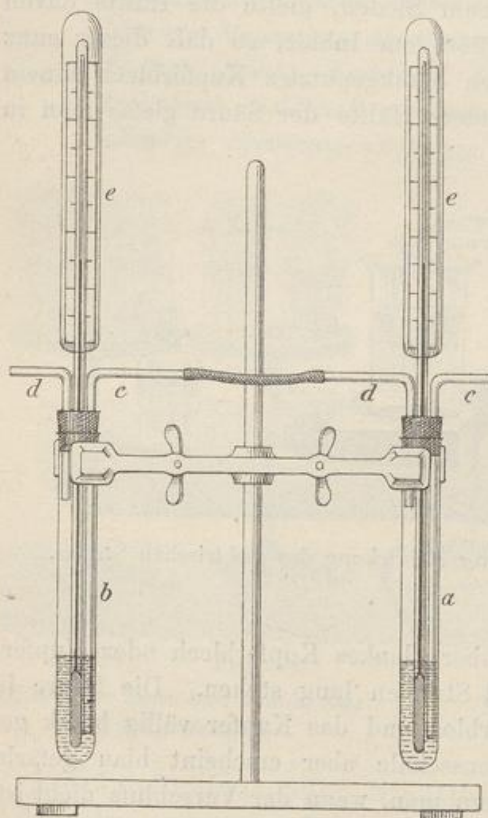


Fig. 702.

positiven Pole der Batterie verbunden und in die Säuren gehängt (Fig. 701). Die negative Elektrode kann aus Kupferdraht bestehen. Die Auflösung des Kupfers erkennt man schon nach kurzer Zeit durch Auftreten einer blauen Färbung am positiven Pole. Die Lösung der Zinnfolie erfolgt besonders leicht in Salzsäure. Am negativen Pole entwickelt sich Wasserstoff, und bei längerer Dauer des Versuchs schlägt sich das gelöste Metall an diesem Pole wieder nieder, während die Wasserstoffentwicklung allmählich aufhört. Blei lässt sich auf diese Weise nicht lösen, weil die entstandenen Salze (Bleisulfat, Bleichlorid) wegen ihrer Unlöslichkeit, bzw. Schwerlöslichkeit das Metall bald mit einem undurchdringlichen Überzug bekleiden.

Dagegen wird (nach GROTHUSS und BERTHELOT\*) selbst Gold gelöst, wenn man einen dünnen Draht dieses Metalls mit dem positiven Pole verbindet und in verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure zu 10 Vol. Wasser) einer Platinelektrode gegenüberstellt.

§ 150 A. **Ammoniak.**

Dafs beim Übergang des gelösten flüssigen Ammoniaks in Gasform Kälte erzeugt wird, und umgekehrt bei der Wiederaufnahme des Gases

\* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 89, S. 683. — *Chem. Centr.-Bl.* 1879, S. 818.



durch Wasser Erwärmung eintritt, läßt sich anschaulich durch einen von BRANDSTÄTTER\* konstruierten Apparat (Fig. 702) zeigen. Zwei gleich große weithalsige Probiergläser *a* und *b* sind in einer Entfernung von etwa 1 dm voneinander an einem Stativ befestigt. Das Glas *a* ist zu  $\frac{1}{3}$  mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit, und das Glas *b* zu  $\frac{1}{3}$  mit reinem Wasser gefüllt. Im übrigen sind beide Gläser mit dreifach durchbohrten Korken versehen, durch deren Mitte je ein Thermometer geht, während die beiden anderen Öffnungen Gaszu- und Gasableitungsröhren tragen. Leitet man auf dem Wege *c a d c b d* einen mäßigen Luftstrom, so verdunstet ein Teil des Ammoniaks in *a*, geht also aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand über und wird in *b* wieder absorbiert, nimmt also wieder den flüssigen Zustand an. Schon in der ersten Minute kann man ein Fallen des Demonstrationsthermometers *e* in *a* von 18° auf 16° und ein gleichmäßiges Steigen des Thermometers *e* in *b* von 18° auf 30° konstatieren. Hiermit ist das Prinzip der Ammoniakemaschine erläutert.

### § 151. Einwirkung von Alkalien auf Metalle.

*Zinkstaub, Aluminiumfeilspäne, Eisenpulver, Kalilauge.*

Dafs salzartige Verbindungen auch durch Einwirkung von Alkalien auf Metalle entstehen können, läßt sich für Zink und Aluminium leicht zeigen. Erwärmt man in einem kleinen Kölbchen mäßig konzentrierte Kalilauge mit Aluminiumfeilspänen, so tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, und das austretende Gas läßt sich an der Öffnung des Kolbens entzünden; das Metall löst sich dabei vollständig auf, und die entstandene Verbindung, Kaliumaluminat (oder Thonerdekali), läßt sich durch Eindampfen zur Krystallisation in fester Form gewinnen.

Zink löst sich in Kalilauge weniger leicht, rasch aber in Berührung mit Eisen. Man erhitze in einem Kölbchen etwas Kalilauge mit Zinkstaub und werfe einige Stücke blanken Eisendraht hinein, bis das Zink gelöst ist. Die Lösung wird durch Absetzen geklärt, durch Abdampfen konzentriert und mit einer Schicht Weingeist bedeckt, worauf sich nach einiger Zeit weiße Krystalle von Zinkoxydkali (Kaliumzinkat) abscheiden.

Bei diesen Verbindungen vertritt das Schwermetalloxyd die Stelle der Säure.

\* Zeitschrift für phys. und chem. Unterricht, Bd. 9, S. 171. — Chem. Centr.-Blatt 1896, II, S. 412.



## DRITTES KAPITEL.

## Spaltung der Salze in Säuren und Basen.

## I. Zersetzung der Salze durch Erhitzen.

## § 152. Zersetzung von Kupfervitriol und Eisenvitriol.

*Ein Platintiegel, eine Reibschale, Kupfervitriol, Eisenvitriol. Lackmuspapier. — Eine Retorte aus böhmischem Glase mit Vorlage.*

Kupfervitriol und Eisenvitriol werden in einer Reibschale fein gerieben und dann so viel in einen Platintiegel gebracht, daß derselbe höchstens  $\frac{1}{4}$  damit angefüllt ist.

a) Kupfervitriol. Anfangs erhitzt man gelinde, bis das Hydratwasser ausgetrieben ist, dann giebt man möglichst starke Hitze, so daß der Boden des Tiegels dauernd rotglühend ist, rührt auch von Zeit zu Zeit die pulverige Masse im Tiegel mit einem Glasstabe um. Währenddessen läßt sich das Entweichen der Säure auf verschiedene Weise zeigen: man entferne die Lampe und halte einen zusammengefalteten, angefeuchteten Streifen Lackmuspapier in den Tiegel hinein, doch so, daß er durch die Hitze nicht verkohlt wird (Fig. 703). Durch das Rotfärben des Papiers wird die Entwicklung saurer Dämpfe bewiesen. Unmittelbar nach dem Hinwegziehen der Lampe kann man das Aufwirbeln dieser Dämpfe auch direkt sehen, noch besser, wenn man eine mit wässrigem Ammoniak ausgeschwenkte Glasglocke darüber hält. Die vollständige Zersetzung von einigen Gramm Kupfervitriol nimmt eine ziemlich lange Zeit in Anspruch und kann im Laufe einer Stunde nicht gut zu Ende geführt werden. Allein die Thatsache, daß das Salz durch Hitze überhaupt Zersetzung erlitten hat, wird, abgesehen von dem Entweichen der Säure, überdies noch dadurch bewiesen, daß der Rückstand im Wasser sich nicht mehr vollständig löst, sondern einen schwarzen Bodensatz (von Kupferoxyd) zurückläßt.

b) Eisenvitriol. Der Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) giebt beim Glühen nicht Schwefelsäure, sondern schweflige Säure, weil sich die Base auf Kosten der ersteren höher oxydiert. (Vergleiche im vierten Abschnitt, IV.) Wenn man demnach den Versuch mit zerriebenem Eisenvitriol in derselben Weise wie mit Kupfervitriol ausführt, so bemerkt man durch den Geruch das Auftreten von Schwefligsäuregas. Das Verhalten des Salzes aber ist äußerlich ganz ähnlich. Zuerst entweicht das Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen die Säure, und im Tiegel bleibt ein rotbraunes Pulver von Eisenoxyd zurück.



Wendet man zu dem Versuch aber verwitterten Eisenvitriol (basisch schwefelsaures Eisenoxyd) an, welchen man durch längeres Liegenlassen des zerriebenen Salzes an der Luft bereitet, so zersetzt sich derselbe beim Glühen in Schwefelsäure und Eisenoxyd. Da jene nicht genug Wasser in dem verwitterten Salze findet, um damit Hydrat zu bilden, so entweicht sie zum großen Teil als Anhydrid. Man erhitze eine nicht zu geringe Menge lufttrockenen, völlig verwitterten Eisenvitriols in einer Retorte aus schwer schmelzbarem (böhmischem) Glase und stecke über den Hals derselben eine Kugelvorlage, welche etwas Wasser enthält, setze letztere in eine Krystallisationsschale, erhitze den Inhalt der Retorte stark und kühle dabei die Vorlage durch Aufgießen von Wasser. Die hellbraun

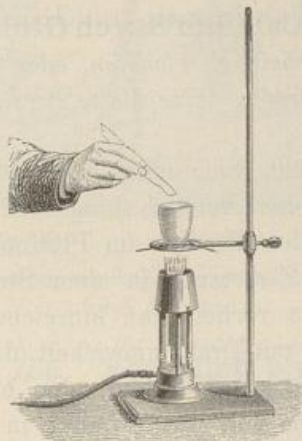


Fig. 703.

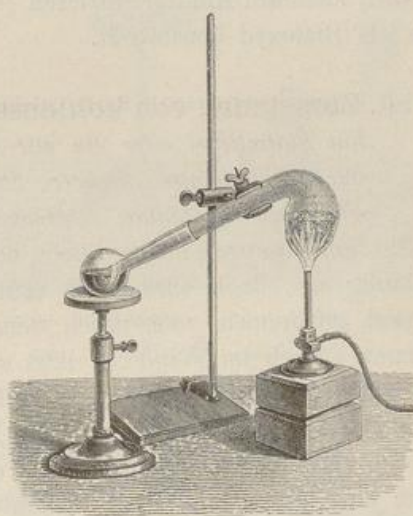


Fig. 704.

Zersetzen von Salzen durch Hitze.

gefärbte Salzmasse wird dunkler, und in der Vorlage treten dicke Dämpfe auf, welche sich daselbst kondensieren und von dem Wasser absorbiert werden. Schließlich bleibt in der Retorte rotbraunes Eisenoxyd (*caput mortuum*), und in der Vorlage hat man rauchende (Nordhäuser) Schwefelsäure oder Vitriolöl.

### § 153. Zersetzung von salpetersaurem Blei durch Erhitzen.

*Eine Retorte (3) mit Vorlage, ein Retortenhalter, eine Reibschale.  
Salpetersaures Blei.*

Die Krystalle des salpetersauren Bleies werden in der Reibschale zu einem feinen Pulver zerrieben und in eine Retorte geschüttet, dann eine



reichliche Quantität Wasser in die Vorlage gebracht und diese über den Hals der Retorte geschoben, überhaupt der Apparat so zusammengesetzt, wie Figur 704 zeigt. Man erhitze hierauf die Retorte vorsichtig durch die Flamme eines einfachen BUNSEN'schen Brenners. Das Salz beginnt unter schwachem Verknistern bald zu schmelzen, während sich rötliche, immer dicker werdende Dämpfe entwickeln, welche aber vom Wasser der Retorte vollständig absorbiert werden. (Untersalpetersäure, welche sich mit dem Wasser in Salpeter- und salpetrige Säure umsetzt [Vierter Abschnitt]). Das Wasser reagiert nachher stark sauer, was durch Eingießen von blauem Lackmus erkannt wird. Wenn die Entwicklung der roten Dämpfe aufgehört hat, kann man die Retorte zerschlagen, den Rückstand im Mörser zerreiben, seine Unlöslichkeit in Wasser darthun und, wenn man will, auch auf Kohle reduzieren (s. oben S. 458). Hierdurch ist seine Natur als Bleioxyd konstatiert.

#### § 154. Zersetzung von kohlensaurem Calcium durch Glühen.

*Ein Platintiegel oder ein mit Kohle geheizter Windofen, oder auch eine Gebläselampe. Mehrere Stücke Marmor. Eine kleine Porzellanschale, ein Kelchglas. Curcumapapier.*

Das kohlensaure Calcium giebt beim Glühen zwar seine Kohlensäure vollständig ab, doch wird dazu immerhin eine ziemlich lange Zeit in Anspruch genommen, namentlich wenn man den Versuch im Platintiegel vornimmt. Auch im Windofen läßt sich die Zersetzung in einer Stunde nicht gut zu Ende führen; man muß bereits vorher eine hinreichende Menge glühender Kohlen haben, den Marmor mit Draht umwickelt (damit er nicht zerfällt) hineinpacken und das Glühen mindestens eine halbe Stunde lang fortsetzen, dann abkühlen lassen und das Produkt in der nächsten Stunde untersuchen. Am einfachsten aber läßt sich die Zersetzung mittels der Gebläselampe bewirken. Man nehme von demselben Vorrat mehrere Marmorstücke, jedes etwa von der Größe einer Walnuß, bringe einige davon in ein Kelchglas, übergieße sie mit Wasser (Fig. 705) und zeige ihre völlige Unlöslichkeit darin. Dann wird ein anderes Stück auf ein Drahtdreieck gelegt und von unten her der Strahl der Gebläselampe darauf gerichtet (Fig. 706). Bald kommt der Marmor durch und durch zum Glühen und schon nach 10—15 Minuten kann man den Versuch unterbrechen. Man läßt das geglühte Stück in einer kleinen Porzellanschale so weit abkühlen, daß man es mit der Hand berühren kann, und gießt mittels der Pipette eine angemessene Menge von Wasser auf (Fig. 707). Das heftige Zischen, welches sogleich infolge der Hydratwasseraufnahme eintritt, giebt Kunde von der durch das Glühen bewirkten Veränderung der Substanz. Nun löst man etwas von dem zerfallenen



Pulver in Wasser auf und prüft die Lösung mit Curcupapier (Fig. 708). Wenngleich sich bei diesem Versuche das Entweichen der Kohlensäure nicht nachweisen läßt, so läßt doch die Natur des Glührückstands keinen Zweifel, daß es nicht mehr kohlensaures Calcium, sondern Calciumoxyd ist.

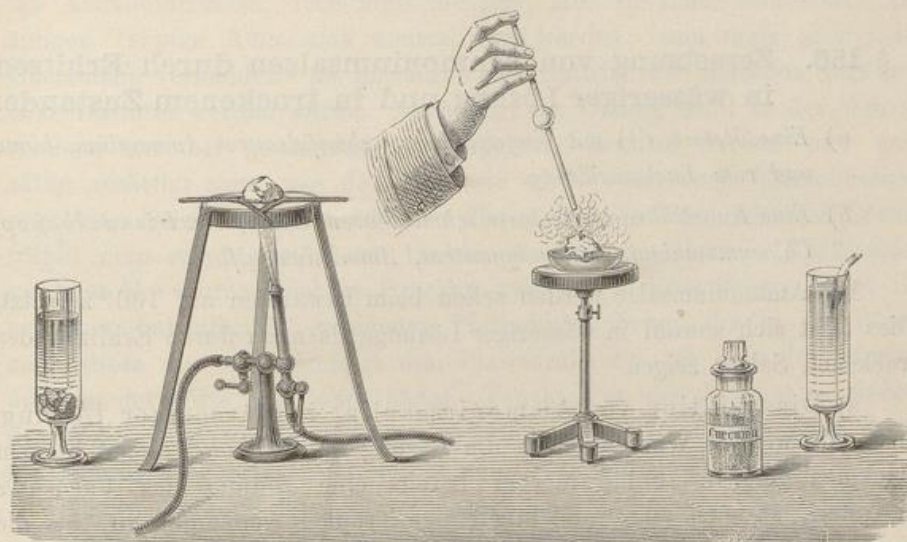


Fig. 705.

Fig. 706.

Fig. 707.

Fig. 708.

Zersetzen von kohlensaurem Calcium durch Erhitzen.

Löschen und Lösen von Kalk.

### § 155. Verhalten anderer Salze beim Glühen.

*Drei böhmische Röhren, an dem einen Ende zugeschmolzen, an dem anderen mit Kork und Gasableitungsrohr versehen, eine Krystallisationsschale, eine pneumatische Wanne. Doppeltkohlensaures Natrium, entwässertes einfachkohlensaures Natrium, entwässertes schwefelsaures Natrium.*

Das doppeltkohlensaure Natrium giebt beim Glühen die Hälfte seiner Kohlensäure ab und verwandelt sich in einfachkohlensaures Salz. Letzteres bleibt beim Glühen unverändert, ebenso das schwefelsaure Natrium.

a) Doppeltkohlensaures Natrium. Das gepulverte Salz wird in eine einseitig zugeschmolzene böhmische Röhre gebracht, so daß sich dieselbe von hinten her zur Hälfte füllt, die Röhre dann auf dem Tische aufgeklopft, so daß sich ein Kanal bildet, verschlossen, mit dem Gasableitungsrohr verbunden und das Rohr mit der Röhrenheizlampe stark erhitzt. Das entweichende Gas fängt man in der pneumatischen Wanne auf, deren Wasser man vorher durch einige Tropfen Lackmus schwach



gebläut hat. Die blaue Farbe des Lackmus geht in Weinrot über und das Gas wird vom Wasser durch Schütteln absorbiert.

b) Einfachkohlen-saures Natrium und schwefelsaures Natrium. Beide Salze werden ebenso behandelt wie das vorige, wobei es sich zeigt, daß keine Säure entweicht, die Salze also unverändert bleiben.

§ 156. Zersetzung von Ammoniumsalzen durch Erhitzen in wässriger Lösung und in trockenem Zustande.

a) Eine Retorte (4) mit Kugelvorlage, schwefelsaures Ammonium, blaue und rote Lackmuslösung.

b) Eine Kugelhöhre von schwer schmelzbarem Glase, ein Dissozioskop, Chlorammonium, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat.

Die Ammoniumsalze werden schon beim Erwärmen auf 100° zersetzt. Dies läßt sich sowohl in wässriger Lösung, als auch durch Erhitzen des trockenen Salzes zeigen.

a) Dissoziation von Ammoniumsulfat in wässriger Lösung. Das Salz wird in Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen blauem Lackmus gefärbt. Sollte hierbei bereits eine Rötung des Farbstoffs eintreten, so setzt man vorsichtig einige Tropfen Ammoniak zu, bis die Farbe wieder deutlich blau ist. In die Vorlage bringt man etwas Wasser, welches man mit roter Lackmuslösung färbt. Dann erhitzt man die Lösung zum Sieden. Die blaue Flüssigkeit in der Retorte wird rot, das rote Wasser in der Vorlage blau, offenbar durch Entweichen von Ammoniak aus dem durch die Wärme zersetzten Salze.

b) Dissoziation trockener Ammoniumsalze durch Erhitzen. Daß Ammoniumchlorid durch Erhitzen in Chlorwasserstoff und Ammoniak zerfällt, läßt sich nach C. BÖTTINGER\* am einfachsten dadurch zeigen, daß man in eine Kugelhöhre etwas Salmiak bringt, dieselbe horizontal hält, in die eine Öffnung einen Streifen rotes, in die andere einen Streifen blaues Lackmuspapier steckt und die Kugel erhitzt. Neigt man jetzt die Röhre ein wenig, so daß die Öffnung mit dem roten Papiere nach oben, die andere nach unten gerichtet ist, so entweicht aus der oberen Öffnung Ammoniak, aus der unteren Salzsäure, was man an der Farbenveränderung des Papiers erkennt. Der Versuch gelingt stets, wenn die Neigung die richtige ist; anderenfalls entweichen beide Gase aus einer Öffnung, zuerst das Ammoniak und dann die Salzsäure, und färben dementsprechend die Papiere.

\* Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 11, S. 2004. — Chem. Centr.-Blatt 1879, S. 33.



TOMMASI\* benutzt zur Demonstration dieser Zersetzung ein von ihm Dissozioskop genanntes Instrument. Es besteht aus einer Glasröhre von 25—30 cm Länge und 4—5 cm Durchmesser; sie wird an der einen Seite zugeschmolzen und bleibt an der anderen zunächst noch offen. Man bereitet sich nun eine Lösung von einem der oben unter b) genannten Ammoniumsalze, doch muß dieselbe, falls sie sauer sein sollte, mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisiert werden; man muß aber jeden Überschuß vermeiden, da hierdurch der Eintritt der Reaktion verzögert oder verhütet werden würde. Auch darf die Lösung nicht in der Wärme, sondern nur bei gewöhnlicher Temperatur bereitet werden und muß völlig gesättigt sein, was der Fall sein wird, wenn noch überschüssiges, ungelöstes Salz vorhanden ist. Mit dieser deutlich blau gefärbten Lösung tränkt man einen etwa 2 cm breiten Streifen von starkem Fließpapier, trocknet ihn durch leichtes Drücken zwischen Filtrierpapier, hängt ihn an einen hakenförmig gebogenen Platindraht, bringt ihn in die Röhre, zieht diese aus und schmilzt den Platindraht ein, so daß der Streifen etwa in der Mitte der Röhre hängt. Taucht man den Apparat in siedendes Wasser, so wird der Lackmустreifen durch Dissoziation des Salzes rot, nimmt aber beim Abkühlen seine blaue Farbe wieder an.

Dieser Versuch läßt sich ebensogut mit Chlorammonium, als auch mit Ammoniumsulfat und -nitrat etc. ausführen.

## II. Zersetzung von löslichen Oxy- und Haloidsalzen durch Basen.

Im allgemeinen werden die Metallsalze durch Einwirkung stärkerer Basen zersetzt. Wendet man Kali oder Natron als Zersetzungsmittel an, so ist der in den Lösungen entstehende Niederschlag fast ausnahmslos das Hydrat der Base, und in der Flüssigkeit bleibt immer das Alkalisalz der betreffenden Säure gelöst. Bei Anwendung von Ammoniak treten in mehreren Fällen Nebenerscheinungen auf. Hiervon sind nur noch die Zersetzung der Metallsalze durch alkalische Erden und die Zersetzung der Ammoniaksalze zu unterscheiden.

\* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 92, S. 299. — *Chem. Centr.-Blatt* 1881, S. 291.

ARENDT, Technik. 3. Aufl.



### § 157. Zersetzung löslicher Metallsalze durch Kali oder Natron und Ammoniak.

*Konzentrierte Lösungen verschiedener Metallsalze. Kalilauge, Natronlauge, Ammoniakflüssigkeit. Eine größere Anzahl von Kelchgläsern.*

Vorrätig bereitet und in Standgefäßen aufbewahrt hat man Lösungen von Salzen des Barium, Calcium, Strontium, Magnesium, Aluminium, Chrom, Eisen (Oxyd und Oxydul), Mangan, Kobalt, Nickel, Uran, Zinn, Gold, Platin, Blei, Quecksilber, Silber, Kupfer und Kadmium. Es ist gleichgültig, ob dies Chloride, Nitrate oder Sulfate sind. Von jeder Lösung

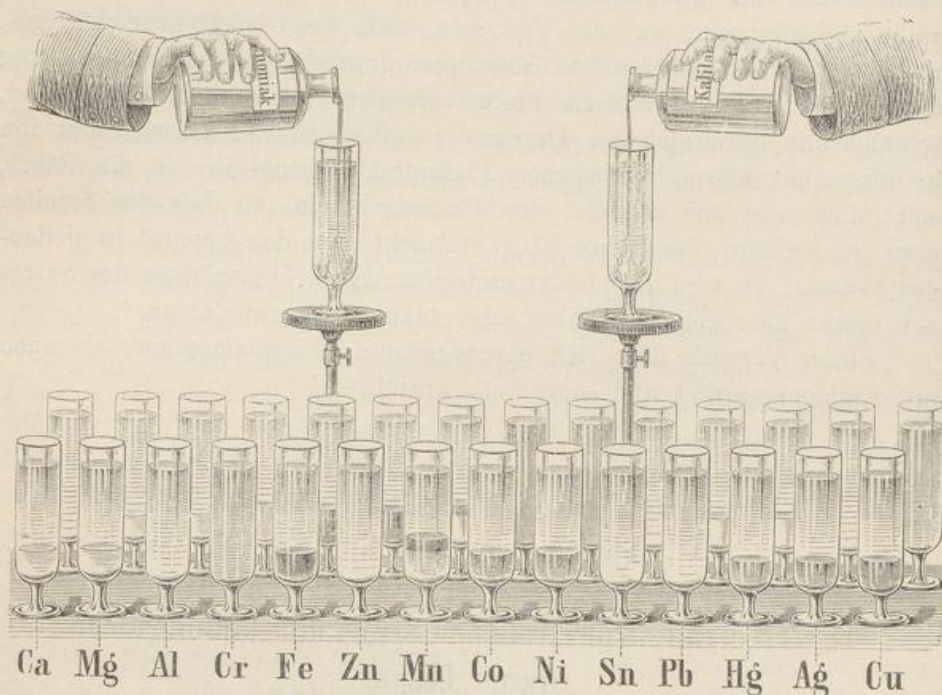


Fig. 709. Fällung von Salzlösungen durch Kali und Ammoniak.

gießt man einige Kubikcentimeter in ein Kelchglas, verdünnt sie mit der 10—12fachen Menge destillierten Wassers und setzt das Fällungsmittel (Kali oder Natron, bezw. Ammoniak) hinzu. Da sich Natron den Salzen der Schwermetalle gegenüber ganz ähnlich verhält, wie Kali, so stellt man mit jedem dieser Salze nur zwei Parallelversuche, einen mit Kali und einen mit Ammoniak, an. Die Kelchgläser werden mit den erzeugten Niederschlägen der besseren Beobachtung wegen nebeneinander gestellt (Fig. 709). Auf folgende Punkte ist hierbei aufmerksam zu machen.

Die Lösungen dürfen nicht zu konzentriert, aber auch nicht zu verdünnt sein. Man verfähre bei Zusatz des Fällungsmittels vorsichtig und



setze nicht gleich zu große Mengen auf einmal zu, besonders in den Fällen, wo der Niederschlag im Fällungsmittel wieder löslich ist. Ist letzteres der Fall, so erzeugt man zuerst den Niederschlag durch Zusatz von wenig Kali, bzw. Ammoniak, und löse ihn dann allmählich wieder auf. Besondere Beachtung verdienen die Niederschläge, die mit der Zeit ihre Natur ändern, also die der Kobalt, Nickel-, Mangan- und Eisenoxydsalze, sowie das Kupferoxyd.

In Eisenoxydsalzen einen Niederschlag von rein weißer Farbe zu erzeugen, ist äußerst schwierig. Zuerst ist es nötig, eine völlig oxydfreie Lösung zu haben. Man nehme gut krystallisierten reinen Eisenvitriol, wasche die Krystalle zuerst mit destilliertem Wasser, um das oberflächlich anhaftende Oxydsalz so viel als möglich zu beseitigen, setze etwas reine Schwefelsäure hinzu, werfe in die Lösung eine angemessene Menge von in Stücke zerschnittenem weichen Eisendraht, wie er zum Verbinden von Flaschen gebraucht wird, und koche damit längere Zeit.

Die Kalilösung, mit der man den Niederschlag bewirkt, muß luftfrei sein. Deshalb ist sie unmittelbar vor dem Gebrauche in einem Kölbchen auszukochen und in dem verstöpselten Kölbchen erkalten zu lassen. Es kommt nun darauf an, beide Lösungen so miteinander zu mischen, daß keine Spur von Luft mit eingeführt wird, und gerade hierin liegt die Schwierigkeit. Die Fällung muß natürlich in dem Gefäße vorgenommen werden, in welchem das Eisensalz mit dem Drahte gekocht wurde. Die Art, welche hierzu empfohlen wird, ist folgende: ein Kölbchen von etwa 300 ccm Inhalt ist mit einem dreifach durchbohrten Kork zu verschließen. Durch die mittlere Durchbohrung geht eine Kugelhöhre bis fast auf den Boden des Kolbens, welche unter der Kugel oberhalb des Korks mit einem Hahn verschließbar ist. Die obere Öffnung der Kugel ist so weit, daß man durch sie Flüssigkeiten eingießen und dann einen Stöpsel aufsetzen kann. Die beiden anderen Durchbohrungen haben zwei kurze, unter dem Kork endigende Gasableitungsröhren. Man beginnt nun damit, daß man das Kölbchen mit etwa 100 ccm Wasser eine längere Zeit kocht, um sicher zu sein, daß alle Luft ausgetrieben ist. Während des Siedens taucht man das in dem Kork steckende Kugelrohr ein, saugt mittels eines auf die obere Öffnung gesteckten Gummischlauchs Wasser ein bis über den Hahn (Vorsicht!) und schließt diesen schnell. Dann lasse man das Rohr im Fläschchen stehen, ohne den Kork in den Hals des Kölbchens einzusetzen, schütte den abgewaschenen Eisenvitriol und den zerschnittenen Eisendraht ein und setze einige Kubikcentimeter mäsig verdünnte Schwefelsäure zu. Jetzt verschließe man die Flasche fest mit dem Kork, verbinde die eine Gaseinströmungsröhre mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate, leite einen langsamen Wasserstoffstrom



hindurch und koche währenddessen, bis die Wasserstoffentwicklung innerhalb der Flasche aufhört. Jetzt fülle man die Kugel durch ihre obere Öffnung mit ausgekochter, noch heißer Kalilauge, setze den Stöpsel auf, verlösche die Lampe und lasse in einem langsamen Wasserstoffstrome erkalten. Endlich öffne man, wenn dies geschehen ist, den Hahn und lasse unter Entfernung des Stöpsels die Kalilauge zufließen, verschließe aber den Hahn, bevor die Kugel sich ganz geleert hat. Unter Anwendung aller dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt es wohl, einen Niederschlag zu erhalten, der einige Augenblicke völlig weiß erscheint, doch ändert er seine Farbe in hellgrün, schmutziggrün, olivengrün etc. in verhältnismäßig kurzer Zeit. — In viel einfacherer Weise erhält man beinahe dasselbe Resultat, wenn man den Wasserstoffstrom ganz wegläßt, die Lösung mit Eisendraht und Schwefelsäure lange genug kocht, dann die heiße ausgekochte Kalilösung in eine gewöhnliche Pipette nimmt (Vorsicht beim Einsaugen unter Anwendung eines Kautschukschlauchs), diese mit der Vorsicht, daß kein Tropfen unten abfließt und durch Luft ersetzt wird, rasch in das Kölbchen bringt und auslaufen läßt.

Unter Anwendung eines Kunstgriffs gelingt es nun aber sehr leicht, einen Niederschlag von rein weißer Farbe zu erhalten, der dieselbe auch längere Zeit bewahrt. Dieser Kunstgriff besteht darin, die Flüssigkeit mit einem Reduktionsmittel zu sättigen, welches den freien Sauerstoff absorbiert. Man erreicht dies, indem man den Eisenvitriol in einem Kölbchen mit verdünnter Schwefelsäure und Eisenfeile zuerst wieder, wie oben beschrieben wurde, längere Zeit kocht und dann der sauren, noch warmen Lösung mehrere Krystalle von Natriumsulfit zusetzt. Die letztere sättigt sich mit der frei werdenden schwefligen Säure und muß stark danach riechen. Auch die zum Füllen benutzte Kalilauge wird mit Kaliumsulfit versetzt und aus einer Pipette eingeführt.

Um die Farbenänderung des Eisenoxydul- und Manganoxydulniederschlags besser erkennen zu lassen, gießt man beide mit ihrer Flüssigkeit in flache Porzellannäpfe und läßt sie darin stehen.

Bei der Fällung der grünen Chromoxydsalze (Chromsulfat oder Chromchlorid) mit Ammoniak, wobei immer ein kleiner Teil des Salzes in die violette Modifikation umgewandelt wird, wird man Gelegenheit haben, diese Modifikationen zu erwähnen. Dabei läßt sich ein von ÉTARD\* beschriebener Vorlesungsversuch ausführen, welcher gestattet, die beiden Modifikationen beliebig ineinander umzuwandeln. Man füllt ein etwas weites Probirröhrchen zu  $\frac{3}{4}$  mit einer verdünnten Lösung von Chrom-

\* *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, Bd. 80, S. 1306. — *Chem. Centr.-Blatt* 1875, S. 481.



chlorid, setzt 4—5 ccm einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium hinzu und schüttelt. Die Flüssigkeit wird augenblicklich violett (Fig. 710). Läßt man hiernach mittels einer Pipette auf den Boden des Röhrchens ein wenig arsensaures Kali fließen und schüttelt, so wird die Flüssigkeit in dem unteren Teile des Rohrs wiederum lebhaft grün (Fig. 711). LOEWEL nimmt vier Modifikationen des Chromoxydhydrats an: zwei grüne, eine karminviolette und eine blauviolette. Die Farben und Eigenschaften der durch salpetrigsaure und arsensaure Salze veränderten Lösungen stimmen mit dieser Ansicht überein. Das karminviolette Salz, welches man durch

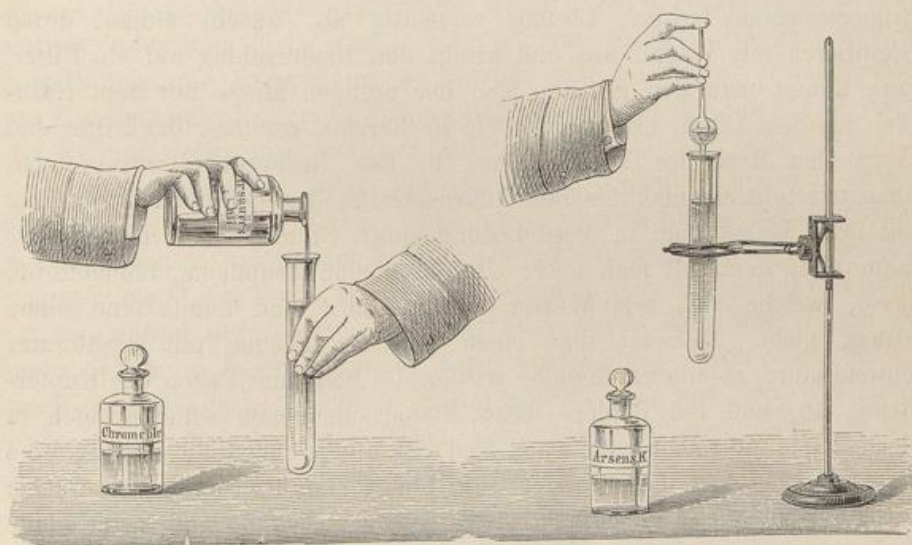


Fig. 710.

Modifikationen des Chromoxyds.

Fig. 711.

salpetrigsaures Kali erhält, giebt mit Kalilauge einen in Ammoniak unlöslichen grauen Niederschlag, wodurch er sich sehr bestimmt von den gewöhnlichen blauvioletten Salzen unterscheidet. Das hellgrüne Salz, welches durch arsensaures Kali entsteht, giebt mit Kali einen in Essigsäure unlöslichen und in Ammoniak mit blauvioletter Farbe löslichen Niederschlag. Hierdurch unterscheidet es sich ganz bestimmt von den gewöhnlichen grünen Salzen.

Bei der Fällung der Kupfersalze durch Kali ist darauf zu achten, daß die Kalilösung mäßig verdünnt sein muß, da unter Anwendung von konzentrierter Kalilauge die blaue Farbe des Niederschlags in der Regel rasch in schwarz übergeht. Der Versuch soll so eingerichtet werden, daß diese Umwandlung erst beim Erwärmen der Lösung eintritt. Man erzeugt den Niederschlag daher mit der angegebenen Vorsicht in einem



Kochfläschchen, läßt ihn einige Zeit stehen und erwärmt dann auf der Lampe.

Dafs die Lösungen der Niederschläge in dem überschüssigen Fällungsmittel keine blofs physikalischen sind, sondern auf chemischer Verbindung des Lösungsmittels mit den Niederschlägen beruhen, wodurch eine mit neuen Eigenschaften begabte Substanz entsteht, kann durch das Verhalten der Kupferoxydammoniaklösung (SCHWEIZER'sche Flüssigkeit) gegen Pflanzenfaser gezeigt werden. Um diese Flüssigkeit zu bereiten, fällt man eine gröfsere Menge von gelöstem Kupfervitriol unter den angegebenen Vorsichtsmafsregeln mit Kali, läßt den Niederschlag absetzen, gießt die darüberstehende farblose Lösung vorsichtig ab, wäscht einmal durch Dekantieren mit Wasser aus und bringt den Niederschlag auf ein Filter. Dann nimmt man den gröfsten Teil der breiigen Masse mit dem Hornlöffel aus dem Filter, bringt sie in ein Becherglas, zerstöfst das Filter und spritzt den Rest des Niederschlags in das Becherglas, worauf man konzentrierte Ammoniakflüssigkeit hinzusetzt, in der sich der Niederschlag bald löst. Bringt man in diese Lösung einige Stücke Filtrierpapier oder Baumwolle, so erhält man unter Umrühren eine sirupdicke, blaufarbte Masse, welche sich mit Wasser mischen läßt und damit eine blaue Lösung giebt. Versetzt man einen Teil der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt dieselbe wieder die hellblaue Farbe des Kupfervitriols an, und die Papier-, bezw. Baumwollenmasse scheidet sich in Flocken aus. Streicht man einen Teil der dunkelblauen Lösung auf eine Glasplatte und legt diese vorsichtig in eine Krystallisationsschale, welche verdünnte Schwefelsäure enthält, so verliert der Überzug bald seine blaue Farbe, wird rein weifs und läßt sich als zusammenhängende Haut von der Glasplatte abziehen und mit Wasser auswaschen.

Wenn man zeigen will, dafs die durch Fällung der Metallsalze in wässriger Lösung erzeugten Niederschläge im allgemeinen Hydrate sind, so bringt man einen davon in ein trockenes Probierröhrchen und erwärmt gelinde über der Lampe, wobei Wasser entweicht, welches sich im oberen Teile des Röhrchens kondensiert.

#### § 158. Zersetzung von Salzen durch alkalische Erden.

*Lösungen von Eisenchlorid, Manganchlorür, Bleinitrat, Kupfernitrat; Barytwasser, Kalkwasser. Mehrere Probierröhrchen mit Gestell.*

Die Salze der schweren Metalle werden zwar im allgemeinen durch Baryt und Kalk unter Abscheidung der Base ebensogut zersetzt, wie durch Kali und Natron, doch kann hier die Reaktion dadurch kompliziert werden, dafs die in dem Salze enthaltene Säure mit der alkalischen Erde ein unlösliches oder schwerlösliches Salz bildet, was z. B. bei Sulfaten der



Fall ist. Der Niederschlag besteht dann nicht nur aus der abgeschiedenen Base, sondern ist mit dem Sulfat der alkalischen Erde gemischt. Die Chloride und Nitrate aber zeigen gegen Kalk und Baryt das gleiche Verhalten, wie gegen Kali und Natron. Versetzt man in Probiergläschen verdünnte Lösungen von Eisenchlorid und Bleinitrat mit überschüssigem Baryt- oder Kalkwasser, so entsteht im ersten Falle ein brauner, im zweiten Falle ein weißer Niederschlag; der erste ist Eisenoxyd, der zweite Bleioxyd. Um die Fällung vollständig zu machen, sind wegen der Schwerlöslichkeit der alkalischen Erden verhältnismäßig große Mengen ihrer Wässer nötig. Die Lösung enthält dann nur Bariumchlorid, bzw. -nitrat. Eine Auflösung der gebildeten Niederschläge durch überschüssige Fällungsmittel findet hier nicht statt. Versetzt man dagegen ein Sulfat, z. B. Kupfersulfat, mit Barytwasser, so entsteht eine hellblaue Fällung, welche aus Kupferoxydhydrat und Bariumsulfat besteht. In der Lösung ist, wenn die Fällung vollständig war, nur Baryt enthalten.

Diese Reaktionen haben vorwiegend ein theoretisches Interesse und sind für die praktische Chemie etwa nur in solchen Fällen von Bedeutung, wo es darauf ankommt, eine in einer Lösung enthaltene Säure auszufällen; dagegen bietet das Verhalten der alkalischen Erden, namentlich des Kalks, zu den Salzen der Alkalien ein wertvolles Mittel dar, diese Basen aus ihren Salzen in freiem Zustande abzuscheiden, was immer dann gelingt, wenn das alkalische Salz eine Säure enthält, die mit den alkalischen Erden ein unlösliches Salz bildet. Dieses scheidet sich dann aus der Lösung ab, und die alkalische Base bleibt in freiem Zustande darin gelöst, was man durch Versetzen von Kaliumcarbonat-, Kaliumsulfat- und Kaliumchromatlösungen mit Kalk-, bzw. Barytwasser zeigen kann.

Hierauf beruht auch die

**§ 159. Darstellung von Ätzkali, bzw. Ätznatron aus Kalium-, bzw. Natriumcarbonat.**

*Kalium-, bzw. Natriumcarbonat, ein Becherglas (8 oder 9), eine Kochlampe, ein Drahtnetz, ein Glasstab, eine Pipette, mehrere Probiergläser mit Gestell. Gebrannter Kalk, Salzsäure.*

Das Becherglas wird zu  $\frac{3}{4}$  mit Wasser gefüllt und auf der Lampe nach Unterlegen eines Drahtnetzes bis zum Sieden des letzteren erhitzt. Dann trägt man allmählich 100—200 g Soda oder Pottasche ein und bewirkt die Lösung durch Umrühren. Inzwischen sind etwa 100 g gebrannter Kalk durch Aufgießen von Wasser zu einem trockenen Pulver gelöscht worden, welches man löffelweise der heißen Salzlösung zusetzt und damit kocht. Nach einiger Zeit schöpft man mittels eines Löffels etwas von der siedenden Flüssigkeit in ein kleines Becherglas, läßt den Niederschlag



absetzen, hebt mittels einer kleinen Pipette einige Kubikcentimeter der klaren Lösung heraus, bringt dieselbe in ein Probierglas und prüft durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, ob sie noch braust (d. h. noch Alkalicarbonat enthält). Ist dies der Fall, so fährt man mit dem allmählichen Zusatz von Kalk unter wiederholtem Prüfen so lange fort, bis das Brausen aufgehört hat. Dann wird die Lampe verlöscht, das Glas mit einer Platte bedeckt und abkühlen gelassen, wobei sich der Niederschlag von Calciumcarbonat rasch senkt. Schliesslich trennt man durch Dekantieren die Lösung und zeigt, daß die Kohlensäure, die erst im Alkalicarbonat gebunden war, jetzt im Niederschlage enthalten ist, welcher auf Zusatz von Säure stark braust.



Fig. 712.

Fig. 713.

Fig. 714.

Austreibung von Ammoniak.

### § 160. Zersetzung von Ammoniumsalzen durch Basen. Darstellung von Ammoniak.

*Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat; Kalk, konzentrierte Salzsäure. Eine Reibschale, eine Glasglocke, ein Gasentwicklungskolben, ein mit Kalikalk gefülltes Trockenrohr; ein hoher Fußcylinder mit Gaseinleitungsvorrichtung und durchbohrtem Korke mit Glasrohr.*

Man lösche einige Stücke gebrannten Kalk zu staubigem Pulver, reibe dann in einem Mörser etwas Salmiak fein und mische damit das pulverige Kalkhydrat (Fig. 712). Der stechende Geruch, der sich sofort mit großer Auffälligkeit bemerkbar macht, zeigt an, daß der Kalk den Salmiak zersetzt hat, was sich noch weiter dadurch zeigen läßt, daß man eine mit



Salzsäure ausgeschwenkte Glocke, in welche man einige Streifen rotes Lackmuspapier geklebt hat, über die Reibschale hält. Die Glocke erfüllt sich sofort mit dicken, weithin sichtbaren Salmiaknebeln (Fig. 713). Dies Verhalten dient auch zur Nachweisung des Ammoniaks in einem Salze oder Salzgemeinge. Man bringe davon etwas in ein Probiergläschen, gieße konzentrierte Kalilauge auf, erwärme gelinde und halte einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab in das Röhrchen. War Salmiak in der Mischung vorhanden, so umgiebt sich der Stab mit dicken weißen Nebeln, welche in das Probiergläschen hineinfallen (Fig. 714).

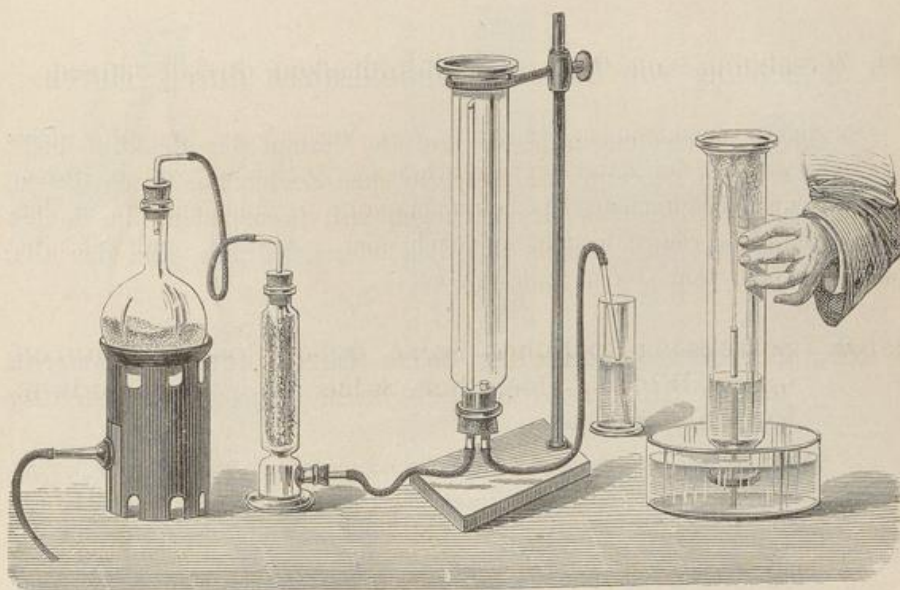


Fig. 715.

Fig. 716.

Darstellung und Absorption von Ammoniak.

Die Reaktion findet ferner Benutzung zur

Darstellung von Ammoniak. Man löscht eine größere Menge Kalk zu trockenem Pulver, reibt etwa 100 g Salmiak fein und mischt ihn rasch mit dem Kalkpulver, schüttet das Gemenge in eine Gasentwickelflasche und verbindet diese durch einen mit gebranntem Kalke und Kali gefüllten Absorptionsturm mit einem zur Aufsaugung des Gases hergerichteten Cylinder. Man kann sich hierzu desselben Cylinders bedienen, welcher zur Auffangung und Absorption der Salzsäure benutzt wird. Man muß ihn aber verkehrt aufhängen, weil Ammoniakgas leichter ist als Luft. Das Ableitungsrohr des Cylinders taucht man in kaltes Wasser (Fig. 715). Nun wird der Kolben vorsichtig erwärmt. Schon nach



kurzer Zeit hat das Wasser, in welches das aus dem Absorptionscyliner austretende Gas geleitet wird, alkalische Reaktion angenommen. Man setzt den Versuch so lange fort, bis sich das Wasser in eine hinreichend starke Ammoniakflüssigkeit verwandelt hat, öffnet dann den Absorptionscyliner, setzt den dazu dienenden Kork mit Glasröhre ein und taucht ihn verkehrt in durch rotes Lackmus gefärbtes Wasser (Fig. 716). Die Absorption erfolgt rasch unter ähnlicher Erscheinung, wie bei der Salzsäure.

### III. Zersetzung von Oxy- und Haloidsalzen durch Säuren.

Bei diesen Zersetzungen ist der äußere Verlauf der Reaktion nicht so einfach, wie bei der unter II. beschriebenen Zersetzung durch Basen. Es treten hier verschiedene Erscheinungen auf, je nachdem die in den Salzen vorhandene Säure löslich, unlöslich oder gasförmig, und das alte, bzw. neue Salz löslich oder unlöslich ist.

#### § 161. Zersetzung löslicher Salze durch lösliche Säuren unter Bildung löslicher Salze und Abscheidung löslicher Säuren.

- a) *Chlornatrium, Kalium- oder Natriumnitrat, konzentrierte reine Schwefelsäure, zwei Bechergläser, zwei Abdampfschalen, ein Wasserbad, eine Wage.*
- b) *Kupfervitriol, konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure, Kaliumdichromat verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure. Zwei Kelchgläser.*
- c) *Kaliumdichromat, konzentrierte Schwefelsäure. Eine große Porzellanschale, eine poröse Thonplatte, ein Trichter mit Absaugevorrichtung für die Wasserluftpumpe; ein Rohr zum Trocknen der Chromsäure.*

In diesen Fällen ist die Reaktion von sichtbaren Vorgängen nicht begleitet, es sei denn, daß bei gefärbten Salzen ein Farbenwechsel auftritt.

a) Zersetzung von Chlornatrium, bzw. Natriumnitrat durch Schwefelsäure. Mischt man eine Lösung dieser Salze mit der zur Zersetzung ausreichenden Menge Schwefelsäure, so ist die Zersetzung eine unvollkommene, solange die abgeschiedene Säure noch vorhanden ist, sie läßt sich aber wegen der leichteren Flüchtigkeit der Salz-, bzw. Salpetersäure durch Eindampfen der Lösungen vollenden. Man löse 117 g Chlornatrium, bzw. 170 g Natriumnitrat in einer ausreichenden Menge



Wasser und setze 107 g, bzw. 58,7 ccm konzentrierte Schwefelsäure von 66° B. (1,822 spez. Gew.) hinzu, wodurch die Lösungen anscheinend nicht verändert werden (Fig. 717). Dann dampfe man sie anfangs über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade unter dem Abzuge zur Trockne (Fig. 718) ein, erhitze sie nachträglich über freiem Feuer, indem man eine Eisenschale untersetzt, noch eine Zeitlang auf etwa 200°, löse den Rückstand wieder in Wasser, filtriere, wenn nötig, dampfe die Filtrate bis zur Bildung einer Krystallhaut ein und überlasse sie, in zwei Krystallisationsschalen gegossen, der Abkühlung. Die ausgeschiedenen Krystalle



Fig. 717.

Zersetzen ungefärbter Salze durch Säuren.

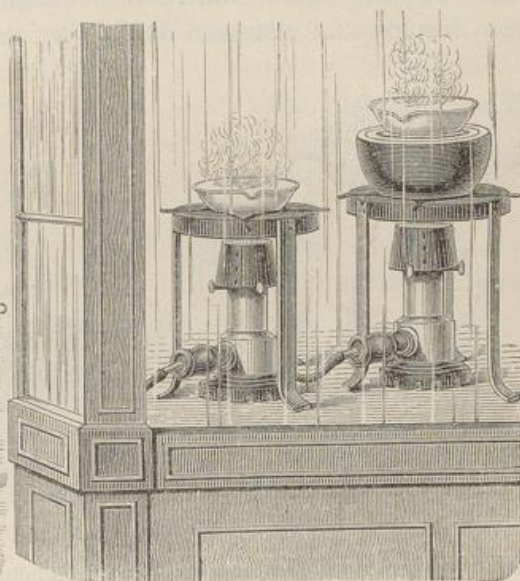


Fig. 718.

Abdampfen der Lösungen.

zeigen alle Eigenschaften (besonders auch die Fähigkeit, eine übersättigte Lösung zu bilden) des Natriumsulfats und lassen sich durch Geschmack und Krystallform von denen des Chlornatriums und Natriumnitrats leicht unterscheiden. Das Entweichen der leichtflüchtigen Salz- oder Salpetersäure zeigt man während des Eindampfens durch Überhalten einer mit Ammoniak ausgeschwenkten und innen mit blauen Lackmustrreifen versehenen Glocke. Dafs diese Dämpfe nicht Schwefelsäure sein können, ergibt sich aus der niedrigen Siedetemperatur, da die Schwefelsäure erst über 320° siedet.

b) Zersetzung gefärbter Salze. Eine Lösung von gelbem Kaliumchromat wird mit einer überschüssigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich die Zersetzung des Salzes durch Übergang der



gelben Farbe in rot, infolge der Abscheidung freier Chromsäure, bemerklich macht. — Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Kupfersulfat mit konzentrierter Salzsäure, so geht die blaue Farbe in grün über, wodurch die Bildung von Kupferchlorid konstatiert wird (Fig. 719). Beide Flüssigkeiten müssen konzentriert sein, weil die Lösung des Kupferchlorids bei einem gewissen Grade von Verdünnung ebenfalls blau erscheint. In diesem Falle würde sich also die Umwandlung des Kupfervitriols nicht konstatieren lassen.

Zu beachten ist bei diesen Versuchen, daß der Farbenwechsel beim Kaliumchromat durch Auftreten der abgeschiedenen freien Chromsäure, beim Kupfersulfat dagegen durch das entstandene neue Salz (Kupfer-

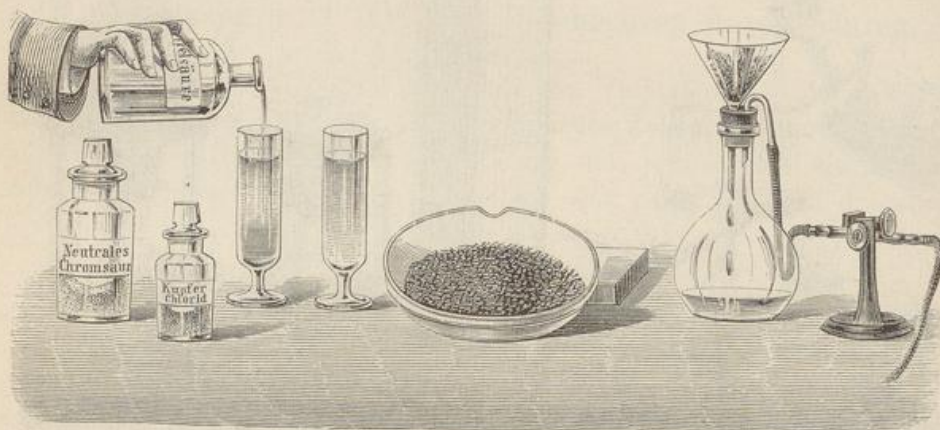


Fig. 719.

Zersetzung gefärbter Salzlösungen  
durch Säuren.

Fig. 720.

Darstellung der Chromsäure.

Fig. 721.

chlorid) veranlaßt wird: im ersten Falle ist das neu entstandene Salz (Kaliumsulfat), im zweiten Falle die abgeschiedene Säure (Schwefelsäure) farblos.

c) Darstellung von Chromsäure. Obgleich die Chromsäure in Wasser leicht löslich ist, läßt sie sich aus einer mit einer gewissen Menge Schwefelsäure versetzten warmen gesättigten Lösung unter gewissen Umständen beim Erkalten leicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Nach folgenden Vorschriften erhält man gute Resultate.

α) Man löse in einem halben Liter siedenden Wassers so viel rotes chromsaures Kalium, daß die Lösung völlig gesättigt ist, und lasse sie etwa zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, d. h. so lange, bis keine weitere Abscheidung von Krystallen wahrnehmbar ist. Von der Mutterlauge mische man dann einen Raumteil mit  $1\frac{1}{2}$  Raumteilen



konzentrierter Schwefelsäure, indem man letztere in einem dünnen Strahle in die rote Flüssigkeit gießt. Die Mischung erfolgt in einer Porzellanschale; diese wird nach dem Versuche zur Verhütung allzu schneller Abkühlung mit einem schlechten Wärmeleiter (einem Brett mit Tüchern) bedeckt und einige Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit haben sich am Boden der Schale prächtig dunkelkarmoisinrote Nadeln von Chromsäure abgesetzt, so daß man die überstehende rote Lösung vollständig sicher davon abgießen und durch schräges Hinstellen der Schale noch abtröpfeln lassen kann (Fig. 720). Man nimmt die Nadeln mit einem Porzellan- oder Glasspatel heraus, bringt sie auf einen porösen Ziegelstein oder eine Platte von verglühtem Porzellan, bedeckt das Ganze mit einer Glasglocke und umgiebt den Rand derselben mit trockenem Sande. Die poröse Unterlage saugt die noch anhaftende stark saure Lösung ziemlich vollständig ein und hinterläßt die Krystalle in anscheinend trockenem Zustande, welche sich in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahren lassen.

β) Man löst 200 g Kaliumdichromat in 2 l Wasser und versetzt die Lösung mit 1 kg konzentrierter Schwefelsäure. Nach 24 Stunden haben sich lange glänzende Krystallnadeln von wasserfreier Chromsäure ausgeschieden. Um diese Krystalle von der anhaftenden Schwefelsäure zu befreien und völlig zu trocknen, bringt man sie in ein weites, bürettenartig geformtes Rohr, welches man unten mit einem konisch gestalteten Stück Bimsstein und darüber gelegter Glaswolle lose verschließt, verbindet das untere, engere Ausflusende des Rohrs mittels eines doppelt durchbohrten Korks mit einem starkwandigen Kolben und diesen mit der Wasserluftpumpe, gießt etwas rauchende, aber von Untersalpetersäure freie Salpetersäure auf die Krystalle und setzt die Filterpumpe in Thätigkeit, bis das Säuregemisch vollständig abgesaugt ist; dann schiebt man über das weite Glasrohr eine dichtanschließende, federnde Hülse von Kupferblech, erhitzt diese von außen (durch eine Gaslampe) auf etwa 60—80°, verschließt die obere Öffnung des weiten Rohrs mit einem durchbohrten Korke, in dessen Durchbohrung ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr aufgesetzt ist, und saugt trockene Luft durch; auf diese Weise erhält man die Säure in völlig trockenen, glänzenden Krystallen, frei von allen Verunreinigungen (BUNSEN).

γ) 300 g Kaliumdichromat werden in 500 ccm Wasser und 420 ccm Schwefelsäure bis zur Auflösung erhitzt. Wenn nach 10—12 Stunden das saure schwefelsaure Kalium auskrystallisiert ist, gießt man die Mutterlauge ab, läßt sie 1—2 Stunden lang möglichst abtropfen, wäscht die Salzmasse mit 10—12 ccm Wasser, erwärmt die Lösung der Chromsäure bis auf 80—90°, fügt noch 150 ccm Schwefelsäure und hierauf



allmählich so viel Wasser hinzu, daß die in roten Flocken gefällte Chromsäure sich wieder klar gelöst hat; hierauf dampft man bis zur Bildung einer Krystallhaut ab. Nach 10—12 Stunden hat sich die Chromsäure in schönen Krystallen abgeschieden, von welchen man die Mutterlauge abgießen kann. Durch weiteres Abdampfen erhält man eine zweite und dritte Krystallisation. Zur Trennung der Mutterlauge bedient man sich eines Trichters, in dessen Spitze ein aus dünnem Platindrahte gefertigtes und mit vielen kleinen Löchern versehenes Filter eingesetzt ist, welches man mit Glaswolle verstopft. In diesen bringt man die gut abgelaufenen Krystalle, läßt zuerst die noch daran anhaftende Mutterlauge absaugen, gießt, während man die Luftpumpe abstellt, 50 ccm reine Salpetersäure von 1,46 spez. Gew. (frei von Untersalpetersäure) auf, bis alles gleichmäßig feucht ist, und setzt die Luftpumpe wieder in Thätigkeit (Fig. 721), bis nichts mehr abfließt. Zuletzt kann man die Krystalle durch vorsichtiges Erhitzen in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren von der noch anhaftenden Salpetersäure befreien, was so lange fortgesetzt wird, bis durch Ammoniak keine Dämpfe von Salpetersäure mehr nachzuweisen sind.

d) Zersetzung löslicher Bariumsalze durch starke Salz-, bzw. Salpetersäure. Bariumnitrat und -chlorid sind in Wasser ziemlich leicht löslich, aber jedes in der ihm entsprechenden Säure schwer löslich, daher scheiden sie sich als krystallinische Niederschläge ab, wenn man überschüssige Salpeter- oder Salzsäure zu einem löslichen Bariumsalze setzt. In dieser Weise kann man die folgenden beiden reziproken Reaktionen hervorrufen: eine konzentrierte Lösung von Chlorbarium, mit überschüssiger Salpetersäure gemischt, giebt einen reichlichen Niederschlag von Bariumnitrat, und eine konzentrierte Lösung von Bariumnitrat, mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure versetzt, einen reichlichen Niederschlag von Bariumchlorid. In beiden Fällen lösen sich die Niederschläge auf Zusatz von Wasser leicht.

#### § 162. Zersetzung löslicher Salze durch lösliche Säuren unter Bildung löslicher Salze und Abscheidung unlöslicher oder schwer löslicher Säuren.

- a) *Eine konzentrierte Lösung von Kali- oder Natronwasserglas, konzentrierte Salzsäure, mäßig verdünnte Schwefelsäure, mehrere Kelchgläser, ein Colatorium mit Tenakel, eine Filtriervorrichtung, ein Tiegel zum Glühen.*
- b) *Borax, konzentrierte reine Salzsäure, mehrere Bechergläser, eine Filtriervorrichtung.*



a) Zersetzung kieselsaurer Salze. Das Abscheiden der Kieselsäure in unlöslichem Zustande aus der Wasserglaslösung erfolgt nur wenn die Lösung eine gewisse Konzentration hat; bei größerer Verdünnung bleibt die Flüssigkeit klar.

In konzentrierter Wasserglaslösung bewirkt jeder Tropfen Salz- oder Schwefelsäure, den man aus mäßiger Höhe hineinfallen läßt, innerhalb der dicken Flüssigkeit die Abscheidung einer steifen Gallerte (Fig. 722). Überschüttet man die Lösung in einem Kelchglase mit konzentrierter Salzsäure, so daß diese sich nicht mischt, sondern oben aufschwimmt

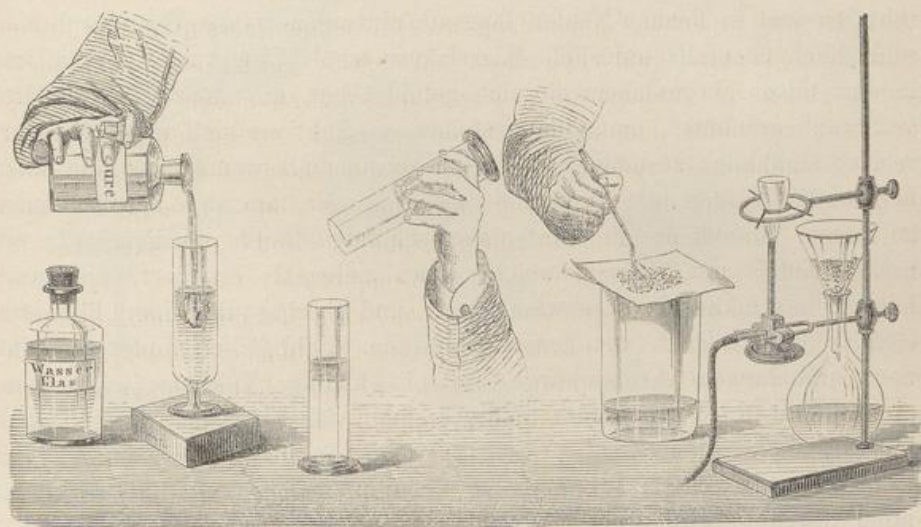


Fig. 722.

Fig. 723.

Fig. 724.

Fig. 725.

Fig. 726.

Zersetzung von Wasserglas durch Säuren.

(Fig. 723), so bildet sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine steife Rinde, welche bald so dick wird, daß man nach Abgießen der überschüssigen Salzsäure das Glas umkehren kann, ohne daß von der unzersetzten Wasserglaslösung etwas herausläuft (Fig. 724). Rührt man die Salzsäure (etwa  $\frac{1}{2}$  Vol. der Wasserglaslösung) schnell mit einem Glasstabe unter, so erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei, welcher die vorhandene Flüssigkeit so vollkommen aufsaugt, daß sich das Glas ebenfalls umkehren läßt. Das Auswaschen der auf diese Weise abgetrennten Kieselsäure geschieht am besten zuerst auf einem Leinwandcolatorium (Fig. 725) und zuletzt auf einem Trichter mit Wasser unter Anwendung der Wasserluftpumpe. Die völlig ausgewaschene Kieselsäure wird in einem Tiegel schwach geglüht (Fig. 726), wonach sich ihre absolute Unlöslichkeit in Wasser darthun läßt.



Verdünt man die Wasserglaslösung vor dem Zusetzen der Säure mit einem gewissen (durch einen vorläufigen Versuch auszuprobierenden) Quantum Wasser, so bleibt nach Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure die Flüssigkeit anscheinend unverändert und geht erst nach längerer Zeit in eine durchsichtige, leicht bewegliche Gallerte über. Die Zeit, innerhalb welcher diese Umwandlung erfolgt, hängt von dem Grade der Verdünnung ab. Es läßt sich leicht durch mehrere Parallelversuche so einrichten, daß das Gelatinieren bei der einen Lösung bereits innerhalb einer Stunde, bei anderen erst nach 24 Stunden, bei noch anderen erst nach mehreren Tagen oder Wochen erfolgt. Man kann die gallertartigen Massen ausschütten und in flachen Näpfen langsam eintrocknen lassen, wodurch man schließlich ebenfalls unlösliche Kieselsäure erhält. Läßt man die Gallerte in dem Glase, in welchem sie sich gebildet hat, an einem ruhigen Orte vor Staub geschützt, monatelang stehen, so zieht sie sich unter Wasserverlust allmählich zusammen, löst sich von der Glaswand und bildet einen kompakten Körper, der fest genug geworden ist, um sich herausnehmen zu lassen. Man hängt ihn, mit einem schmalen Bande umwickelt, in ein großes Gefäß mit Wasser, welches man mehrmals erneuert, bis durch Dialyse das Alkalisalz ausgewaschen ist, und überläßt ihn einem kleineren Gefäße, lose bedeckt, von neuem der Ruhe. Schließlich findet man ihn nach jahrelangem Aufbewahren auf ein kleines Volumen zusammengeschrunpft in Form einer opalisierenden Masse, ganz ähnlich dem natürlichen gemeinen Opal. Übergießt man ihn in diesem Zustande mit nicht zu viel Wasser, so nimmt er dasselbe begierig auf und zerkracht unter hörbarem Geräusch in viele kleine Stücke.

Dieses Versuchsergebnis erklärt das Vorhandensein gelöster Kieselsäure in den natürlichen Wässern und das Entstehen krystallinischer und amorpher Kieselsäure-Mineralien auf nassem Wege.

b) Zersetzung borsaurer Salze: Darstellung krystallisierter Borsäure. In einem Becherglase (10) bringe man 500 ccm Wasser zum Sieden, indem man dasselbe auf einem Schutzblech durch eine Lampe erhitzt. Dann rühre man 125 g gepulverten Borax mittels eines Löffels allmählich ein, so daß das Salz sich völlig darin löst, und filtriere die Lösung, wenn sie nicht vollkommen klar erscheint (Fig. 727). Hierauf versetzt man sie noch warm mit konzentrierter reiner Salzsäure (Fig. 728) und prüft fortwährend mit blauem Lackmuspapier. Die Farbe desselben geht anfangs in weinrot über; sobald sie aber ziegelrot wird, hört man mit weiterem Zusatz von Säure auf und stellt das Glas, mit Papier bedeckt, zum Erkalten beiseite (Fig. 729). Nach einigen Stunden hat sich eine reichliche Menge schuppig krystallisierter Borsäure abgeschieden. Will man die Abscheidung derselben beschleunigen, so setzt



man das Glas sogleich in kaltes Wasser. Man gießt die Mutterlauge von den Krystallen ab, wäscht letztere durch Dekantieren mit destilliertem Wasser einmal aus, bringt sie auf ein Filter und setzt das Auswaschen mit kaltem Wasser so lange fort, bis das Filtrat durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird (Fig. 730). Um diese langwierige Arbeit zu beschleunigen, benutzt man die Filterpumpe. In die Spitze des Trichters setzt man das kegelförmige durchlöchernte Hütchen aus Platinblech, legt ein genau anschließendes Papierfilter ein und füllt es, nachdem es befeuchtet ist, mit den Borsäurekrystallen, so daß diese das Innere des

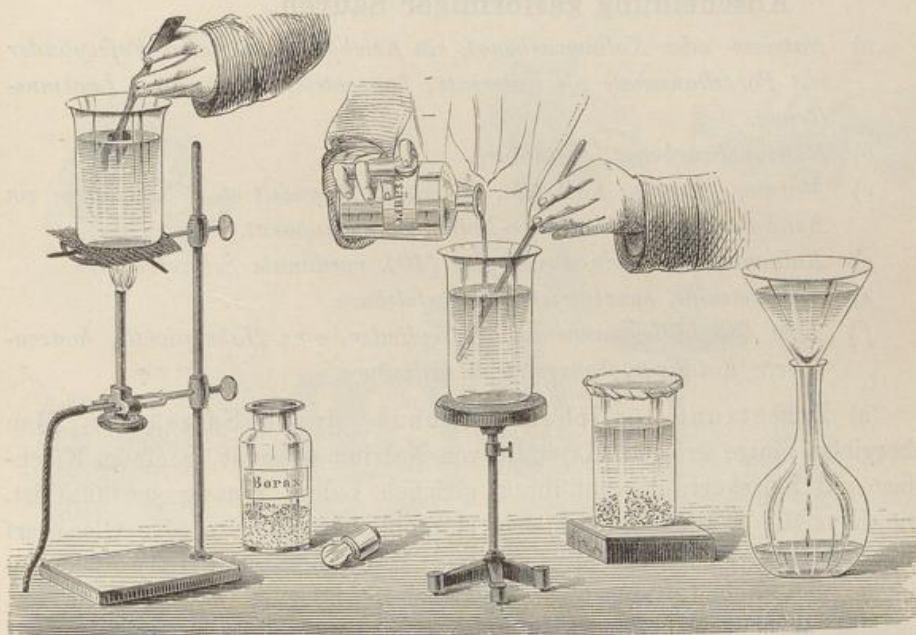


Fig. 727.

Auflösen von Borax.

Fig. 728.

Fig. 729.

Fig. 730.

Zersetzung von Borax durch Salzsäure.

Trichters ganz gleichmäßig ausfüllen und zwischen sich keine Lücken lassen, durch welche das Wasser nutzlos abfließen würde. Diese Füllung gelingt am besten, wenn man die Krystalle mit etwas Wasser mengt, so daß sie einen beweglichen Brei bilden. Der Trichter wird auf eine starkwandige Waschflasche gesetzt und diese mit der Wasserluftpumpe verbunden. Nachdem das Wasser abgelaufen, bedeckt man die Oberfläche der Krystalle mit einem kreisförmig geschnittenen Stück Filtrierpapier, welches so groß ist, daß es sich rund herum an die Trichterwand noch etwa 1 cm hoch anlegt und gießt erst, nachdem alles Waschwasser abgezogen ist, wieder neues Wasser auf, welches man sich bei geschlosse-



nem Hahn erst in die Krystalle völlig einsaugen läßt, worauf man den Hahn von neuem öffnet. In dieser Weise gelingt die Auswaschung bis zur völligen Befreiung von jeder Spur Salzsäure in kurzer Zeit.

Die Krystalle werden bei gelinder Wärme völlig getrocknet und in einem wohl verschlossenen Glase aufbewahrt. Sie dienen zu einem weiteren, zu beschreibendem Versuche (Zersetzung von Kochsalz durch Borsäure in der Schmelzhitze).

### § 163. Zersetzung löslicher oder unlöslicher Salze unter Abscheidung gasförmiger Säuren.

- a) *Natrium- oder Kaliumcarbonat, ein Kelchglas, ein hoher Fußcylinder mit Porzellanschale als Untersatz; konzentrierte Salzsäure, Lackmuslösung.*
- b) *Natriumdicarbonat, Weinsäure.*
- c) *Marmor, Kreide, Kalkstein, Kalktuff, Magnesit etc.; Salzsäure; ein Kelchglas, ein Kohlensäure-Entwicklungsapparat.*
- d) *Kaliumcarbonat, ein Becherglas (10), verdünnte Schwefelsäure.*
- e) *Natriumsulfit, konzentrierte Schwefelsäure.*
- f) *Eine Quecksilberwanne mit Fußcylinder, eine Hakenpipette, konzentrierte Kalilauge, konzentrierte Salzsäure.*

a) Zersetzung löslicher Carbonate durch Salzsäure. Man übergieße einige größere Krystalle von Natriumcarbonat in einem Kelchglase mit Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist. Die Krystalle werden unter mäfsig starkem Aufschäumen (das Glas darf nur zur Hälfte gefüllt sein) in kurzer Zeit gelöst (Fig. 731). Um zu zeigen, mit welcher außerordentlichen Lebhaftigkeit gelöste Carbonate zersetzt werden, bringe man in einen hohen Fußcylinder etwa 100 ccm einer konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat, färbe die Flüssigkeit durch Zusatz von Lackmus stark blau und giefse aus einiger Höhe rasch eine überschüssige Menge konzentrierter Salzsäure auf. Der Cylinder füllt sich unter starkem Aufbrausen momentan mit Schaum, welcher in die untergesetzte Schale überläuft (Fig. 732).

b) Brausepulver. Es dürfte hier am Platze sein, die Zusammensetzung und das Verhalten des Brausepulvers zu zeigen. Zu diesem Zwecke zerreiße man Natriumdicarbonat und krystallisierte Weinsäure, jedes für sich, zu feinem Pulver und mische beide miteinander, woraus sich ohne weiteres ergibt, daß die Substanzen im trockenen Zustande nicht aufeinander einwirken. Schüttet man nun das Ganze in Wasser, so tritt starkes Aufbrausen infolge der reichlichen Kohlensäureentwicklung ein.



c) Zersetzung unlöslicher Carbonate. Einige Stücke Marmor oder eines der anderen oben genannten Carbonate werden in einem Kelchglase mit mäßig verdünnter Salzsäure übergossen; die Zersetzung geht unter ruhiger Kohlensäureentwicklung langsam von statten und vollendet sich nach mehrmaligem Aufgießen frischer Säure unter Auflösung der Carbonate und Zurücklassung etwaiger Beimengungen. (Benutzung dieser Reaktion zur Darstellung von Kohlensäure im Kipp'schen Apparate, Fig. 733.) Wendet man statt Salzsäure verdünnte Schwefelsäure an, so hört die Gasentwicklung und Zersetzung



Fig. 731.

Fig. 732.

Fig. 733.

Fig. 734.

Zersetzung kohlensaurer Salze durch Säuren.

beim Calciumcarbonat nach kurzer Zeit auf, weil der sich bildende schwer lösliche Gips die Stücke bald mit einer undurchdringlichen Schicht überzieht. Magnesit dagegen wird in Schwefelsäure ebenso vollständig gelöst wie in Salzsäure. (Vergleichung dieser Reaktion mit der Darstellung löslicher Salze durch Einwirkung von Säuren auf Schwermetalloxyde, s. § 134 und 138.)

d) Zersetzung von Carbonaten bei Gegenwart von viel Wasser. Man löse in 1 l Wasser etwa 1 g Natrium- oder Kaliumcarbonat oder rühre 1 g fein gepulvertes Calciumcarbonat darin auf und setze etwas Schwefelsäure zu (Fig. 734); in keinem Falle wird eine Ent-



wicklung von Kohlensäure wahrgenommen, weil sich diese in der verhältnismäßig großen Menge Wasser sogleich auflöst.

e) Zersetzung schwefligsaurer Salze durch stärkere Säuren. In einem Kelchglase übergieße man einige Krystalle von Natriumsulfit mit mäßig verdünnter Schwefelsäure, rühre um und tauche einen Streifen angefeuchtetes Lackmuspapier in den Luftraum des Glases. Durch die Rötung des letzteren, sowie auch durch den Geruch wird das entweichende Gas als schweflige Säure erkannt. Bewirkt man diese Zersetzung innerhalb einer wässrigen Lösung, so reicht schon eine weit geringere Menge Wasser als bei Carbonaten aus, um die sichtbare Gasentwicklung zu verhüten, weil das schwefligsaure Gas von Wasser in größeren Mengen absorbiert wird, als die Kohlensäure.



Fig. 735.

Fig. 736.

Austreibung und Wiederabsorption von Kohlensäure.

Hierauf gründet sich eine bequeme Methode zur Darstellung von Schwefeldioxyd. Man benutzt den im Allgemeinen Teil (S. 190) beschriebenen Apparat von THIELE, gießt in die Entwicklungsflasche eine konzentrierte Lösung von Natriumdisulfit und durch die Kugel konzentrierte Schwefelsäure. Das Gas entwickelt sich in der Kälte in ruhigem Strom, welcher sehr leicht reguliert werden kann.

f) Zersetzung eines Carbonats in einem abgeschlossenen Raume. Man fülle einen Cylinder in der Quecksilberwanne mit Kohlensäure und lasse hierauf mittels einer Hakenpipette einige Kubikcentimeter konzentrierte Kalilauge einfließen (Fig. 735). Die Absorption von Kohlensäure unter Bildung von Kaliumcarbonat geht, besonders wenn man den Cylinder etwas schüttelt, rasch von statten, und letzterer füllt sich, wenn die Kalimenge ausreichend war, ganz mit Quecksilber. Hier-



auf lasse man durch dieselbe Hakenpipette eine entsprechende Menge konzentrierter Salzsäure in dem Cylinder aufsteigen (Fig. 736). Das Carbonat wird hierdurch wieder zersetzt, und die ausgetriebene Kohlensäure drückt das Quecksilber auf sein früheres Niveau herab. Würden beide Versuche in fest geschlossenen Räumen vorgenommen werden, so würde sich im ersteren Falle ein Vakuum, im letzteren Falle ein der Menge der entwickelten Kohlensäure entsprechend hoher Druck erzeugen. (Darstellung flüssiger Kohlensäure in einem FARADAYschen Rohre.)

**§ 164. Zersetzung löslicher Salze durch lösliche Säuren unter Bildung unlöslicher Salze.**

- a) *Bariumchlorid oder Bariumnitrat, verdünnte Schwefelsäure, ein Becherglas, mehrere Kelchgläser.*
- b) *Bariumchlorid, Calciumchlorid, ein Kohlensäure-Entwicklungsapparat, Phosphorsäure.*
- c) *Silbernitrat, reine Salzsäure, mehrere Kelchgläser, Magnesiumstaub, ein großes Becherglas.*

Wenn lösliche Salze mit einer Säure versetzt werden, die mit der in der Lösung enthaltenen Base ein in Wasser und in der durch die Zersetzung des Salzes abgeschiedenen Säure unlösliches Salz giebt, so scheidet sich das neue Salz als Niederschlag ab. Dieser Erfolg tritt aber nicht ein, wenn das neue Salz zwar in Wasser unlöslich, durch die abgeschiedene Säure aber wieder zersetzbar ist.

a) Zersetzung von Chlorbarium durch Schwefelsäure. Eine mäßig konzentrierte Lösung von Chlorbarium wird mit Schwefelsäure versetzt. Schon die ersten Tropfen bringen einen weißen Niederschlag hervor, der sich durch weiteren Zusatz vermehrt, bald die ganze Flüssigkeit erfüllt und sich nach einiger Zeit als dicker Bodensatz ablagert (Fig. 737). Man kann diese Reaktion benutzen, um die absolute Unlöslichkeit des Bariumsulfats in Wasser und die dadurch gegebene Möglichkeit der Nachweisung kleiner Mengen von Baryt (umgekehrt auch von Schwefelsäure) darzuthun. Zu diesem Zwecke fülle man ein Kelchglas mit einer konzentrierten Lösung von Chlorbarium, ein zweites mit einer zehnfach verdünnten Lösung desselben Salzes, ein drittes mit einer zehnfachen Verdünnung der zweiten Lösung, ein viertes mit einer zehnfachen Verdünnung der dritten u. s. f. Die regelmäßige Abnahme der Trübungen bis zur fünften Lösung (vierte Verdünnung), in welchem sie immer noch deutlich sichtbar ist, zeigt die Empfindlichkeit der Reaktion (Fig. 738). Da 1 l einer bei 15° gesättigten Chlorbariumlösung ungefähr



384 g krystallisiertes Salz ( $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) enthält, läßt sich der Versuch quantitativ ausführen, indem man mittels der Pipette 10 ccm konzentrierte Lösung, 3,84 g Salz enthaltend, heraushebt und auf 100 ccm verdünnt (zweite Lösung), von dieser wieder 10 ccm (0,38 g Salz enthaltend) auf 100 ccm verdünnt (dritte Lösung) u. s. f. Die fünfte Lösung, welche die Reaktion noch zeigt, enthält demnach 0,00038 g Salz und darin 0,00021 g Barium, welche sich durch Schwefelsäure noch nachweisen lassen. Die Verdünnung beträgt etwa 1 Teil Salz auf 250 000 Teile Wasser. Umgekehrt zeigt man die Reaktion auf Schwefelsäure, indem

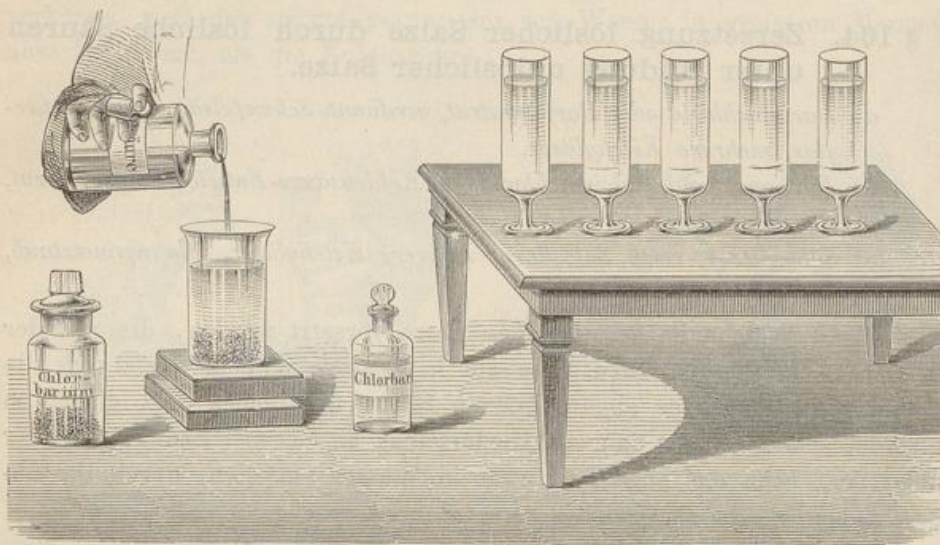


Fig. 737.

Fig. 738.

Fällung von Chlorbarium durch Schwefelsäure. Unlöslichkeit des Bariumsulfats.

man 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure (66° B.), welche 18,2 g wiegen, auf 100 ccm verdünnt (erste Lösung) und in derselben Weise behandelt wie die Chlorbariumlösung.

b) Einwirkung von Kohlensäure auf Chlorbarium oder Bariumnitratlösung und von Phosphorsäure auf Chlorbariumlösung und andere Salze. Leitet man Kohlensäure in eine konzentrierte Lösung von Chlorbarium oder Bariumnitrat, so geht jene unverändert hindurch, ohne einen Niederschlag zu erzeugen; die Flüssigkeit bleibt klar. Denn obwohl das Bariumcarbonat, welches sich bilden könnte, in Wasser unlöslich ist, so kann es doch neben freier Salzsäure, die sich bei seiner Entstehung ausscheiden würde, nicht bestehen, sondern würde rückwärts durch jene ersetzt werden. (Kohlensäure ist schwächer als



Salzsäure, Kohlensäure vermag gelöste Chloride und Nitrate, sowie auch Sulfate und andere Salze stärkerer Säuren nicht zu zersetzen.) — Versetzt man eine ziemlich konzentrierte Lösung von Chlorbarium mit einer geringen Menge gelöster Phosphorsäure, so entsteht ein weißer Niederschlag von basischem Bariumphosphat ( $\text{Ba}_2\text{HPO}_3$ ), welches in Salzsäure schwer löslich ist, also neben der abgeschiedenen freien Salzsäure bestehen kann. Setzt man aber einen großen Überschuss von Phosphor-

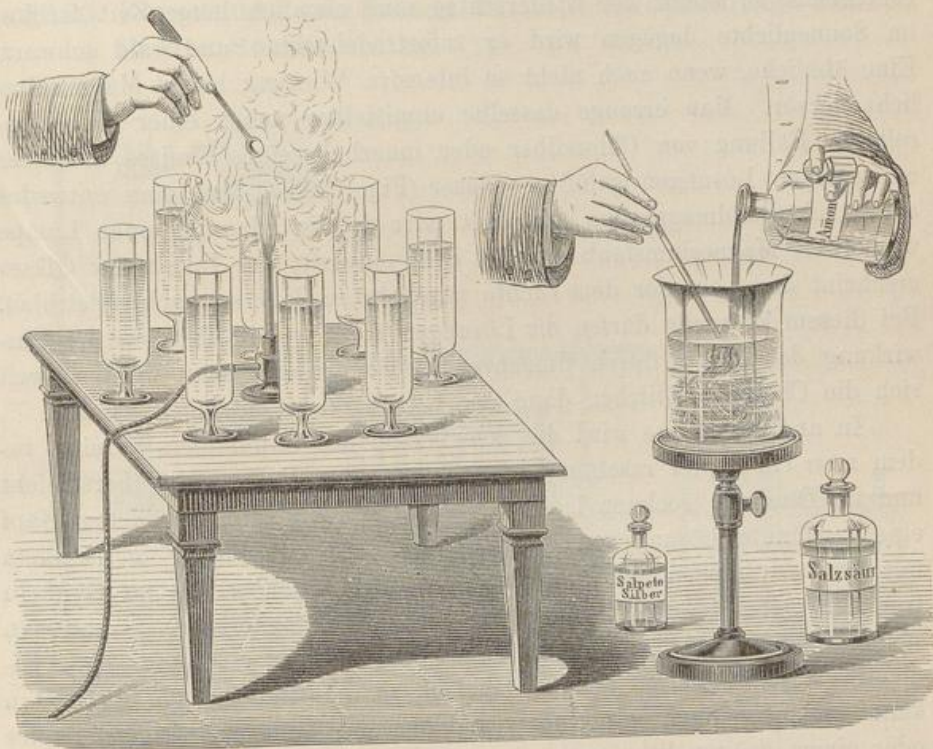


Fig. 739.

Fig. 740.

Schwärzung von Chlorsilber. Auflösung und Wiederfällung von Chlorsilber.

säure hinzu, so wird die Flüssigkeit wieder klar, weil das nun entstehende saure Salz ( $\text{BaH}_2\text{PO}_3$ ) leicht löslich ist. Ähnlich verhalten sich die Lösungen von Chlorcalcium, Chlorstrontium, Eisenchlorid und Bleinitrat. Dagegen entsteht in den Lösungen von Kupfervitriol, Alaun, Manganchlorür, Mangansulfat, Kobalt- und Nickelnitrat auch bei Zusatz von wenig Phosphorsäure kein Niederschlag.

c) Zersetzung von Silbersalzen durch Salzsäure. Eine verdünnte Lösung von Silbernitrat giebt schon nach Zusatz weniger Tropfen



Salzsäure einen deutlich sichtbaren Niederschlag von weißem Chlorsilber. Die hohe Empfindlichkeit dieser Reaktion (Nachweis von Silber durch Salzsäure und umgekehrt) läßt sich auf dieselbe Weise zeigen, wie die unter a) beschriebene. Der Versuch kann außerdem dazu dienen, andere interessante Eigenschaften des Chlorsilbers zu demonstrieren, seine Schwärzung im Lichte und seine Löslichkeit in Ammoniakflüssigkeit.

Wird die Fällung des Chlorsilbers im zerstreuten Tageslicht vorgenommen, so bleibt der Niederschlag eine ziemlich lange Zeit farblos, im Sonnenlichte dagegen wird er sofort violettblau und bald schwarz. Eine ähnliche, wenn auch nicht so intensive Wirkung bringt Magnesiumlicht hervor. Man erzeuge dasselbe unmittelbar neben einer frisch bereiteten Fällung von Chlorsilber oder innerhalb eines Kreises mehrerer mit solchen Lösungen gefüllter Gläser (Fig. 739), indem man entweder ein Stück Bandmagnesium anbrennt oder in die Flamme einer Lampe wiederholt Magnesiumstaub einbläst oder einwirft; der Inhalt der Gläser erscheint dann auf der dem Lichte zugekehrten Seite schwach violettblau. Bei diesem Versuche dürfen die Lösungen nicht unmittelbar vor der Einwirkung des Lichts durch Umrühren in Bewegung gesetzt werden, weil sich die Chlorsilberteilechen dann der Lichtwirkung entziehen würden.

In anderer Weise wird die Schwärzung des Chlorsilbers gezeigt, indem man ein Papier rasch mit einer Lösung von Höllenstein überstreicht und im Dunkeln trocknen läßt. Dann gießt man in einen flachen Napf eine verdünnte Lösung von Chlornatrium, läßt das Papier im Dunkeln mit der bestrichenen Seite darauf schwimmen und abermals im Dunkeln trocknen. (Man kann sich die Mühe der Darstellung ersparen, wenn man sich des jetzt überall käuflichen Chlorsilberpapiers der Photographen bedient.) Wird es hierauf ins Licht gelegt, so schwärzt es sich bald. Man kann es zuvor auch mit einer Schablone aus undurchsichtigem Papier oder einem geölten lithographischen oder Kupferdruck bedecken, wo dann die den ausgeschnittenen Teilen, bezw. den Lichtern entsprechenden Stellen geschwärzt werden (negative Bilder; Anwendung in der Photographie). Um die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak zur Anschauung zu bringen, erzeugt man in einem großen Becherglase (11 oder 12) innerhalb einer stark verdünnten Silbernitratlösung durch Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag und rührt unmittelbar danach Ammoniakflüssigkeit ein, worauf der Niederschlag augenblicklich verschwindet. Um die Erscheinung recht deutlich zu machen, schichtet man auf die Flüssigkeit, innerhalb welcher der weiße Niederschlag suspendiert ist, eine etwa 1 cm hohe Schicht Ammoniak und versetzt mittels eines Glasstabs die ganze Flüssigkeit vorsichtig in eine langsame Drehung. Der Niederschlag wirbelt



im Zentrum der Drehung empor und verschwindet oben im Ammoniak, so daß die Flüssigkeit von oben her langsam klar wird. Bei stärkerer Drehung werden auch die tieferen Teile in die leichtere Ammoniakmischung hinaufgezogen und verschwinden hier ebenso präcis, bis der Inhalt des ganzen Glases klar geworden ist (Fig. 740). Die Erscheinung läßt sich durch Zusatz von Salzsäure und abermaliges Versetzen mit Ammoniak mehrmals wiederholen.

§ 165. Zersetzung von Salzen durch feuerbeständige Säuren in der Schmelzhitze.

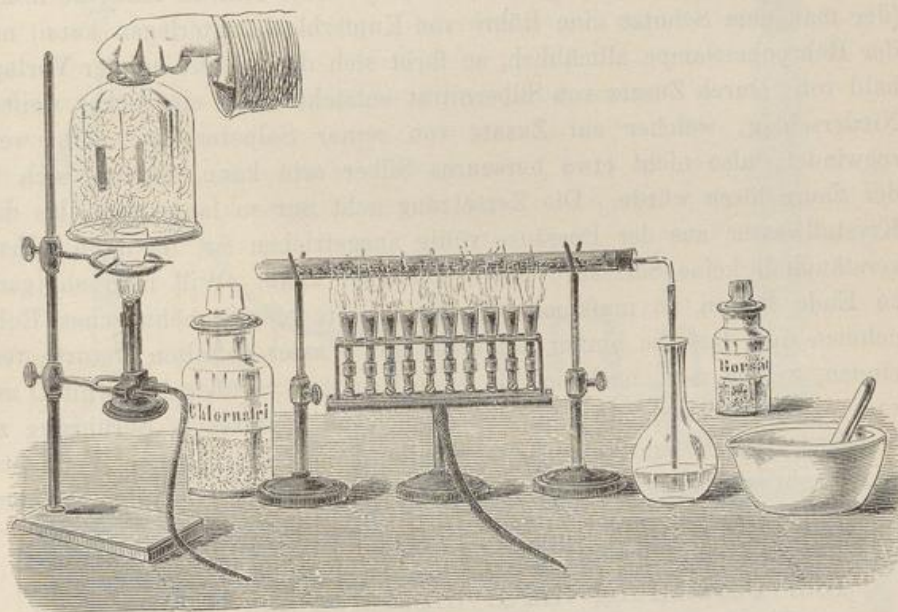


Fig. 741.

Fig. 742.

Zersetzung von Kochsalz durch Borsäure.

*Ein Platintiegel, eine Glasglocke; ein böhmisches Rohr mit Gasableitungsvorrichtung. Chlornatrium, krystallisierte Borsäure, Ammoniak.*

Borsäure, welche in wässriger Lösung durch Salzsäure leicht aus ihren Verbindungen ausgeschieden wird (s. oben Zersetzung von Borax durch Salzsäure, S. 576), vermag umgekehrt in der Schmelzhitze (und bei Gegenwart von Wasser) Chloride zu zersetzen.

Zersetzung von Chlornatrium durch Borsäure in der Schmelzhitze. Man mische in einem Mörser etwa gleiche Volume fein zerriebenes Kochsalz mit fein zerriebener reiner (s. oben S. 578) krystalli-



sierter Borsäure und erhitze einen Teil des Gemenges in einem Platintiegel anfangs schwach, dann stärker. Die wässerigen Dämpfe, welche entweichen, sind stark sauer, was man erkennt, wenn man eine mit Ammoniak ausgeschwenkte Glasglocke, in welche man einige Streifen blaues Lackmuspapier geklebt hat, darüber hält (Fig. 741). Das Innere der Glasglocke erfüllt sich mit dickem Rauche, und das Lackmuspapier wird deutlich rot. Will man den Versuch in größerem Maßstabe ausführen, so bringt man eine reichliche Quantität des gepulverten Salzgemenges in eine hinten zugeschmolzene böhmische Röhre und senkt das mit derselben verbundene Gasableitungsrohr in kaltes Wasser, welches durch Lackmus stark blau gefärbt ist (Fig. 742). Erhitzt man die Röhre (der man zum Schutze eine Röhre von Kupferblech unterlegen kann) mit der Röhrenheizlampe allmählich, so färbt sich das Wasser in der Vorlage bald rot. Durch Zusatz von Silbernitrat entsteht darin ein dicker weißer Niederschlag, welcher auf Zusatz von reiner Salpetersäure nicht verschwindet, also nicht etwa borsaures Silber sein kann, welches sich in der Säure lösen würde. Die Zersetzung geht nur so lange fort, bis das Krystallwasser aus der Borsäure völlig ausgetrieben ist, da dann selbstverständlich keine Salzsäure mehr entstehen kann. Will man sie ganz zu Ende führen, so muß man ein beiderseits offenes böhmisches Rohr nehmen und dasselbe hinten mit einer mit Wasser gefüllten Retorte verbinden, welche man, nachdem die erste Reaktion vorüber ist, erhitzt, um von neuem Wasserdämpfe mit der schmelzenden Masse in Berührung zu bringen. Bei diesem Versuche sind alle früher angegebenen Vorsichtsmaßregeln zu beachten, welche nötig sind, um das Glasrohr vor dem Zerspringen zu bewahren.

§ 166. Darstellung von Hydrosäuren aus Haloidsalzen.

- a) *Ein Ballon von 1—2 l Inhalt mit Gasableitung und Sicherheitsrohr. Ein Apparat zur Absorption des Salzsäuregases. Chlornatrium, konzentrierte Schwefelsäure.*
  - b) *Eine flache eiserne Schale, ein niedriges cylindrisches Gefäß aus Blei, eine Bleiretorte zur Entwicklung von Flußsäure, eine dazu passende eiserne Schale, eine Guttaperchaflasche. Gepulverter Flußspat, konzentrierte Schwefelsäure.*
  - c) *Ein kleiner Gasentwicklungskolben mit Sicherheitsrohr, damit verbunden eine Röhre mit amorphem Phosphor; Bromkalium, Schwefelsäure.*
- a) Darstellung von Salzsäure aus Kochsalz. Wird Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so entweicht unter starkem Aufschäumen gasförmige Chlorwasserstoffsäure. Um die fabrikmäßige



Gewinnung derselben nach dem LEBLANC'schen Verfahren im kleinen zu veranschaulichen, benutzt man den in Figur 743 abgebildeten Apparat. Die große Gasentwickelungsflasche entspricht dem Sulfatofen, in welchem das Gemenge von Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt wird. Das entweichende Gas passiert eine Reihe von zweihalsigen Woulfe'schen Flaschen,

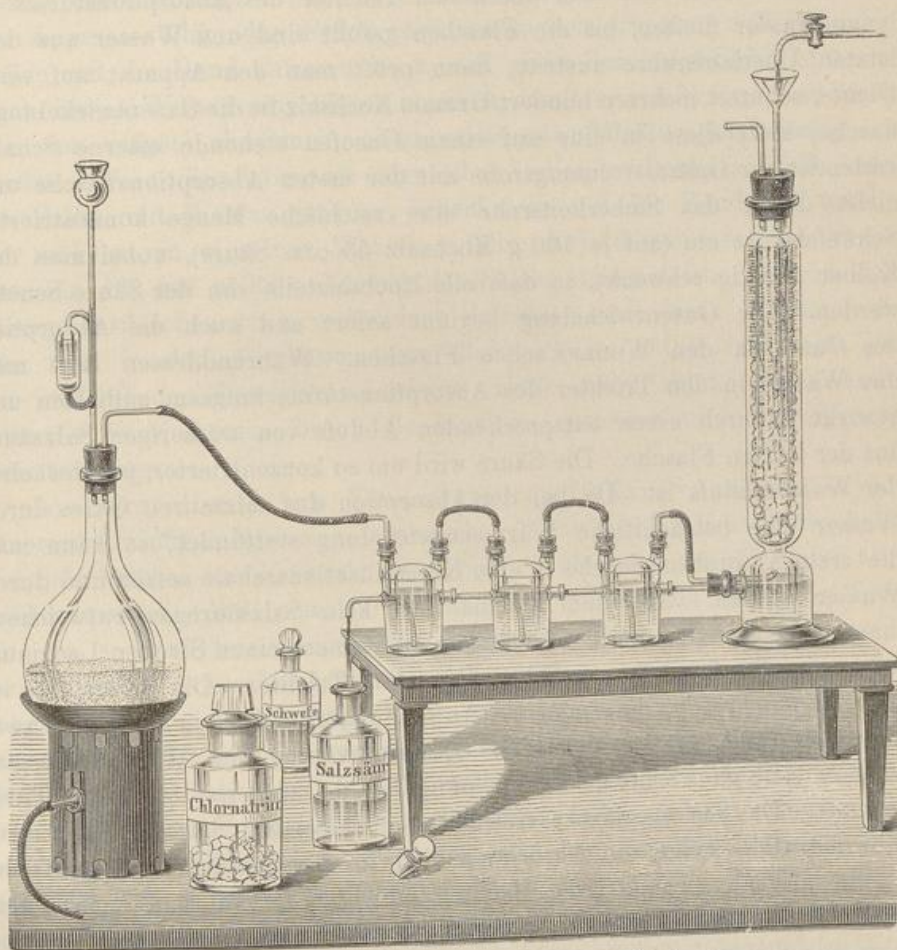


Fig. 743. Darstellung von Salzsäure aus Kochsalz.

deren Hälse durch Kautschukschläuche so miteinander verbunden sind, daß die Gaseinleitungs- und Gasableitungsröhren dicht unter dem Korke endigen. Von dem Halse der letzten Flasche tritt das Gas in den Absorptionsturm, welcher mit Bimssteinstücken gefüllt und oben mit einem Trichter versehen ist, durch den man Wasser zufließen läßt. Die Flaschen sind außerdem untereinander und mit dem Absorptionsturme noch durch Überlaufrohre verbunden, durch welche das Wasser aus der einen in die



andere fließen kann. Diese sind im Innern der Flaschen so umgebogen, daß sie bis auf den Boden reichen. Es kann also nur solche Flüssigkeit, welche sich am Boden angesammelt hat, aus der einen Flasche in die andere überfließen. Soll der Versuch beginnen, so setzt man zuerst die Flaschen und den Absorptionsturm zusammen, verbindet die Hälse mit Gummischläuchen und läßt durch den Trichter des Absorptionsturms so lange Wasser fließen, bis die Flaschen gefüllt sind und Wasser aus dem letzten Überlaufrohr austritt; dann prüft man den Apparat auf seine Dichte, schüttet mehrere hundert Gramm Kochsalz in die Gasentwickelflasche, setzt diese in eine auf einem Gasofen stehende eiserne Schale, verbindet ihr Gasausströmungsrohr mit der ersten Absorptionsflasche und gießt durch das Sicherheitsrohr eine reichliche Menge konzentrierter Schwefelsäure ein (auf je 100 g Kochsalz 55 ccm Säure), wobei man den Kolben tüchtig schwenkt, so daß alle Kochsalzteile von der Säure benetzt werden. Die Gasentwicklung beginnt sofort und auch die Absorption des Gases in den Woulfe'schen Flaschen. Währenddessen läßt man das Wasser in den Trichter des Absorptionsturms langsam zufließen und bewirkt dadurch einen entsprechenden Abfluß von wässriger Salzsäure aus der letzten Flasche. Die Säure wird um so konzentrierter, je schwächer der Wasserzufluß ist. Da bei der Absorption des salzsauren Gases durch Wasser eine beträchtliche Wärmeentwicklung stattfindet, so kann man die erste Absorptionsflasche in eine Krystallisationsschale setzen und durch Wasser kühlen. Aus dem Turme darf kein Salzsäuregas entweichen; man steckt deshalb, um dies beurteilen zu können, einen Streifen Lackmuspapier in das Ausströmungsrohr neben dem Trichter. Die Absorption ist übrigens so kräftig, daß man bei Anwendung von drei, ja selbst von zwei Flaschen und bei sehr lebhafter Gasentwicklung den Wasserhahn auf längere Zeit ganz schließen kann, ohne daß Salzsäuregas bis in den Turm gelangt. Da das spezifische Gewicht der wässrigen Salzsäure mit ihrer Konzentration steigt, die Absorption aber in den Flaschen von der Oberfläche ausgeht, so sinken die obersten Schichten fortwährend nach unten, und die konzentrierte Säure sammelt sich demnach am Boden an; von hier aus fließt sie durch das gekrümmte Abflußrohr in die andere Flasche über. Jede vordere Flasche empfängt also von der hinter ihr stehenden nur die konzentrierteste Säure, und das Gas kommt immer mit frischen, weniger konzentrierten Schichten in Berührung. Wenn die Entwicklung in dem Kolben träge zu werden beginnt, so erwärmt man durch Anzünden der Lampe und mischt übrigens durch zeitweiliges Umschwenken des Ballons den Inhalt gut durcheinander, damit sich am Boden keine feste Salzmasse ansetzen kann. 300—400 g Kochsalz lassen sich, wenn der Apparat vorher zusammengesetzt war, im Laufe einer Stunde vollständig



zersetzen. Um den Schülern einen Begriff von der Menge des hierbei entwickelten Gases und zugleich von der Promptheit der Absorption zu geben, ziehe man, während der Zersetzungsprozess im besten Gange ist, den Kautschukschlauch für einen Moment von der ersten Absorptionsflasche ab, worauf sich sofort eine grofse, weithin sichtbare Wolke von Salzsäurenebeln zeigt. Nach der Beendigung des Versuchs lasse man den Apparat völlig oder doch wenigstens so weit erkalten, dafs man den Ballon mit der Hand anfassen kann, und giefse durch das Sicherheitsrohr rasch kaltes Wasser ein, bis er ziemlich damit angefüllt ist; dann kann man den Stöpsel abnehmen, ohne weiter von Salzsäuregas belästigt zu werden. War die Salzmasse inzwischen schon erstarrt, so fülle man den Ballon mit Wasser ganz an, bedecke ihn mit der Hand und tauche ihn verkehrt in eine mit Wasser gefüllte Krystallisationsschale, worin man ihn bis zur völligen Lösung des Salzes stehen läfst. Die in den Absorptionsflaschen noch vorhandene Salzsäure wird durch Wasser, welches man in den Absorptionsturm fliefsen läfst, völlig verdrängt, bis die auslaufende Flüssigkeit Lackmus nicht mehr rötet. Dann kann man alle Verbindungen lösen, die Flaschen entleeren und den Apparat beiseite setzen.

b) Darstellung von Fluorwasserstoffsäure aus Flußspat. Fluorwasserstoffgas läfst sich in derselben Weise aus Flußspat entwickeln, wie Salzsäuregas aus Kochsalz, doch müssen alle Glasgefäße hierbei vermieden werden. Will man nur die ätzende Wirkung des Gases auf Glas darthun, so genügt es, einige Löffel gepulverten Flußspat in einer eisernen Schale mittels eines Holzstabes mit Schwefelsäure zusammenzurühren, die Schale auf einer Lampe gelinde zu erwärmen und mit einer Glasplatte zu bedecken (Fig. 744). Besser aber ist es, sich hierzu eines starkwandigen Bleigefäßes zu bedienen (Fig. 745), welches bei gelinder Wärme von der Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Man drehe deshalb die Flamme der Lampe möglichst ein. Will man Figuren oder Schriftzüge in die Glasplatte ätzen, so stellt man sich einen Ätzgrund durch Zusammenschmelzen gleicher Teile Wachs und Asphalt her, welchen man nach dem Erkalten pulvert, verteilt mittels eines Siebs das Pulver gleichmäfsig auf der Glasplatte, legt diese horizontal auf ein Eisenblech und erwärmt letzteres von unten her gelinde, bis der Ätzgrund zu einem gleichmäfsigen Überzug zusammengeschmolzen ist. Nach dem Erkalten radiert man mittels eines Metallstifts eine Zeichnung ein und befreit die Züge derselben mittels eines trockenen Pinsels von allem anhaftenden Pulver. Die so präparierte Platte legt man mit dem Ätzgrunde nach unten auf das Bleigefäß; damit aber der schmelzende Ätzgrund nicht an dem Metall anlebe, schneidet man aus dünner Pappe einen Ring, welchen man



zwischen Metall und Glasplatte legt. Nach einer Viertelstunde kann man die Ätzung als vollendet betrachten. Die Lampe wird dann verlöscht, die Glasplatte abgenommen und das Bleigefäß rasch mit einer bereit gehaltenen Pappscheibe bedeckt und erkalten gelassen. Den Ätzgrund entfernt man durch Übergießen der Glasplatte in einem flachen Porzellannapf mit Terpentinöl und Abwischen mit Baumwolle; zuletzt reinigt man sie mit Alkohol.

Um wässrige Flußsäure darzustellen, muß man die entweichenden Gase in Wasser leiten, welches in einer Guttaperchaflasche enthalten ist. Das Entwicklungsgefäß ist hier eine mit einem gut aufsitzenden, aber abnehmbaren Helm versehene Retorte aus Blei (Fig. 746); das mit dem

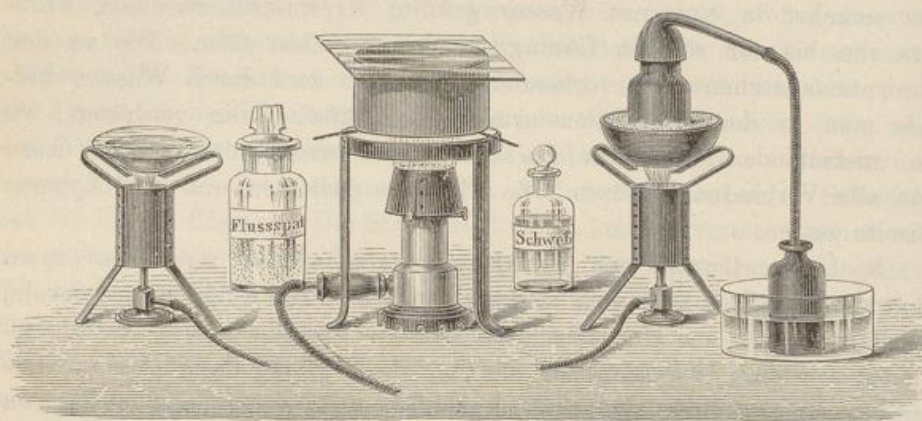


Fig. 744.

Fig. 745.

Fig. 746.

Darstellung und Wirkung der Flußsäure.

Ende des Helmhalses verbundene Rohr ist ebenfalls aus Blei. Die Retorte wird, nachdem sie mit einem dünnen Brei aus Flußspat und Schwefelsäure gefüllt ist, in einem Sandbade erwärmt.

Um die rückständigen Salzmassen aus den Bleigefäßen bequem entfernen zu können, darf man sie nicht völlig erkalten, auf keinen Fall aber längere Zeit stehen lassen, da der entstehende Gips zu einer sehr widerstandsfähigen Masse erhärtet. Man entferne daher (unter dem Abzuge) den größten Teil der noch warmen Masse mit einem Stücke Holz aus dem Gefäße, übergieße den Rest mit Wasser und kratze ihn überall los.

c) Darstellung von Bromwasserstoffsäure aus Bromkalium. In einem kleinen Gasentwicklungskolben mit Sicherheits- und Gasableitungsrohr bringt man festes Bromkalium, setzt den Stöpsel auf und



verbindet die Gasableitungsröhre mit einem etwa 10 cm weiten und 30 cm langen Glasrohr, in welchem eine Schicht etwas angefeuchteten amorphen Phosphors locker aufgeschüttet ist. Das andere Ende dieses Rohrs wird mit einem Gasableitungsrohr verbunden, welches bis auf den Boden eines offenen, oben mit einer ausgeschnittenen Glasplatte bedeckten Fußcylinders reicht. Das den amorphen Phosphor enthaltene Glasrohr wird dabei in horizontaler Lage durch zwei Röhrenträger getragen. Nun gießt man durch das Trichterrohr ein Gemenge von 3 Volumen Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser langsam ein. Unter langsamem Aufbrausen entweicht der Jodwasserstoff, welcher durch Bromdämpfe gelblich gefärbt ist. Man unterstützt die Entwicklung später durch gelindes Erwärmen des Kolbens. Die Bromdämpfe werden durch den amorphen Phosphor zurückgehalten und das in den Cylinder eintretende Gas ist farblos. Sobald dieser gefüllt ist, was man an dem Auftreten von Nebeln an der oberen Mündung erkennt, entfernt man die zur Erhitzung dienende Lampe, zieht das Glasrohr aus dem Cylinder, bedeckt ihn mit der Glasplatte, taucht das Gasableitungsrohr in etwas Kalilauge zur Beseitigung der  $\text{BrH}$ -Dämpfe und gießt Wasser durch das Trichterrohr. Dann gießt man etwas Wasser in den mit Bromwasserstoff gefüllten Cylinder, läßt letzteren durch Schütteln absorbieren und zeigt die saure Reaktion der entstandenen Lösung.

#### § 167. Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure.

a) *Eine Platinschale, konzentrierte wässrige Fluorwasserstoffsäure, feinpulverige Kieselsäure.*

b) *Eine Flasche von etwa 1 l Inhalt aus starkem grünen Glase, mit weiter Öffnung, ein dazu passendes Blechgefäß als Sandbad, ein weites Gasableitungsrohr, ein Glaskolben von etwa 2 l Inhalt, ein Colatorium nebst Tenakel, eine Filtriervorrichtung. Gepulverter Flußspat, weißer feinpulveriger Sand, konzentrierte Schwefelsäure.*

a) Darstellung von Fluorsilicium. Fluorsilicium entsteht durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure. Man giesse (unter dem Abzuge) etwas wässrige Flußsäure in eine Platinschale und rühre mit einem Holzspan etwas feinpulverige Kieselsäure, die man durch Zersetzen von Wasserglas durch Salzsäure erhalten hat (s. oben S. 575) ein. Die Kieselsäure löst sich darin auf oder setzt sich vielmehr damit um, indem Wasser und Fluorsilicium  $\text{SiF}_4$  entstehen, welches als Gas entweicht. Erwärmt man den Inhalt der Schale, so läßt sich derselbe vollständig verflüchtigen, die Kieselsäure ist also ganz in die gasförmige Verbindung übergegangen.

b) Einwirkung von Fluorsilicium auf Wasser. Tritt Fluor-



silicium mit überschüssigem Wasser zusammen, so setzt es sich damit unter Abscheidung von Kieselsäure in Kieselfluorwasserstoffsäure um. Um eine grössere Menge der letzteren zu bereiten, stellt man das Fluorsilicium nicht durch Einwirkung von Kieselsäure auf wässrige Flusssäure dar, sondern bringt die beiden letzteren in statu nascendi zur Wirkung, indem man das zur Bereitung von Flusssäure dienende Schwefelsäureflussspatgemisch mit Sand mengt. Man kann sich hierzu einer starkwandigen Glasflasche bedienen (am besten aus grünem Glase), welche allerdings nur für einmaligen Gebrauch ausreicht, aber dafür auch aushält. Man schüttet in dieselbe höchstens  $\frac{1}{2}$  ihres Inhalts gepulverten Flussspat und gießt

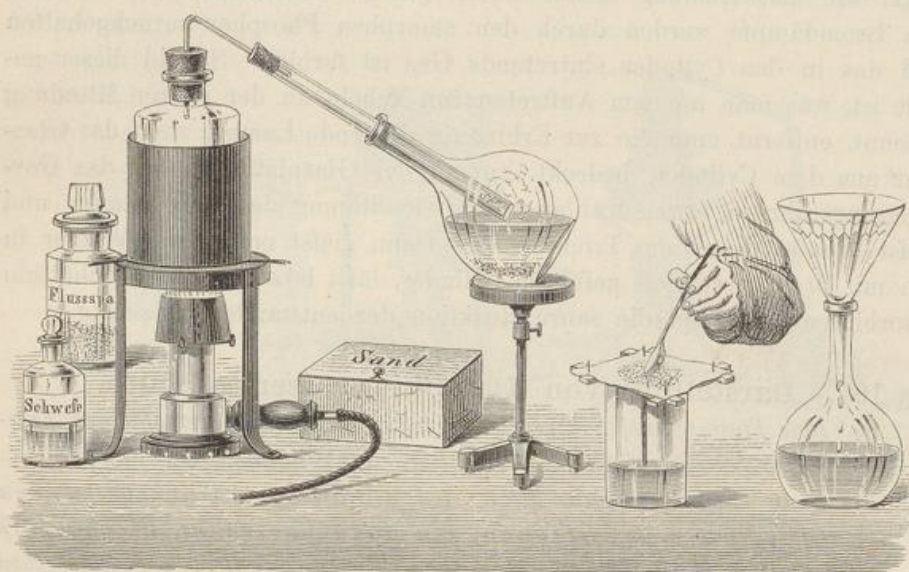


Fig. 747.

Fig. 748.

Fig. 749.

Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure.

so viel konzentrierte Schwefelsäure zu, daß beides einen dünnen Brei giebt. Dann schüttet man unter fortwährendem Schwenken trockenen, feinpulverigen Sand nach, bis das Ganze zu einem dicken, zähen Brei geworden ist. Für gute Mischung ist zu sorgen. Die Flasche wird hierauf in ein Blechgefäß, dessen Boden mit etwas Sand beschüttet ist, gesetzt und mit einem Kork verschlossen, in den man ein umgebogenes, 8 mm weites Gasableitungsrohr steckt. Dieses ist seinerseits mit einem weiteren Rohr verbunden, welches man in den Hals eines großen, zur Hälfte mit Wasser gefüllten Ballons so weit einsenkt, daß seine Öffnung die Wasseroberfläche eben berührt, dem Gas aber noch freien Austritt gestattet. Die Flasche wird in dem Blechgefäß mit trockenem Sand



umschüttet und durch eine Lampe mäßig erwärmt (Fig. 747). Die Entwicklung des Fluorsiliciumgases, welches das Glas nicht angreift, beginnt bald, was man sofort daran erkennt, daß sich die Oberfläche des Wassers in dem vorgelegten Kolben mit einer dünnen Haut von abgeschiedener Kieselsäure bedeckt. Die dabei entstehende Kieselfluorwasserstoffsäure löst sich in Wasser auf. Die Darstellung bedarf weiter keiner Vorsicht, als daß man von Zeit zu Zeit das Wasser im Ballon ein wenig bewegt, um die Kieselsäure zum Untersinken zu bringen und die Wasseroberfläche frei zu machen. Die Absorption ist so vollständig, daß kein Gas aus dem offenen Halse des Ballons entweicht. Das weite Ausströmungsröhr darf nicht in das Wasser eintauchen, weil es sich sonst leicht verstopfen würde. Nach Ablauf einer halben Stunde unterbricht man den Versuch, setzt das Blechgefäß mit der Gasentwickelungsflasche ins Freie oder unter den Abzug, gießt den Inhalt des Ballons nach gehörigem Umschütteln auf ein Kolatorium (Fig. 748), preßt nach dem Ablaufen der Flüssigkeit die Kieselsäure aus dem Kolatorium aus (S. 173) und gießt die Flüssigkeit durch ein Papierfilter (Fig. 749), wodurch man eine klare Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure erhält, welche Lackmus deutlich rötet. Die Kieselsäure wäscht man noch einmal mit Wasser und trocknet sie durch gelindes Erhitzen. Sie kann zu weiterem Gebrauche aufbewahrt werden.

c) Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure auf gelöste Kaliumsalze. Die Kieselfluorwasserstoffsäure gehört zu den wenigen Säuren, welche in Wasser schwer und in verdünntem Alkohol unlösliches Kalisalz bilden, und pflegt deshalb zur Bestimmung des Kalis in der analytischen Chemie benutzt zu werden. Man löse einige Gramm Chlorkalium, Kaliumnitrat oder Kaliumsulfat in einem Becherglase in möglichst wenig Wasser, erwärme gelinde, setze eine angemessene Menge Kieselfluorwasserstoffsäure zu und verdünne die Lösung mit etwa dem gleichen Volum Alkohol. Innerhalb der Flüssigkeit scheidet sich bald ein aus irisierenden Blättchen bestehender Niederschlag ab, welcher sich zu Boden senkt und eine zarte krystallinische Masse bildet. Er besteht aus Kieselfluorkalium, und die in dem angewendeten Kalisalze vorhandene Säure bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Diese Reaktion gehört also in die Reihe derjenigen, bei denen durch Zusatz einer löslichen Säure zu einem löslichen Salze ein unlösliches Salz entsteht (Einwirkung von Schwefelsäure auf Bariumsalze, von Salzsäure auf Silbersalze, s. oben S. 581 und 583). Die Flüssigkeit kann von dem Niederschlage durch Dekantieren gut getrennt werden. Letzterer wird mit etwas Alkohol ausgewaschen und bildet nach dem Trocknen ein zartes Pulver.



#### IV. Wechselzeretzung der Salze.

Salze können sich sowohl in wässriger Lösung, als auch in der Schmelzhitze gegenseitig zersetzen, indem sie ihre Basen und Säuren austauschen. Im ersteren Falle wird der Verlauf der Zersetzung wesentlich durch die Löslichkeitsverhältnisse der Salze bestimmt. Mischt man zwei Salzlösungen miteinander, so findet immer ein teilweiser Austausch statt, und die gemischte Lösung wird im allgemeinen vier Salze enthalten: die beiden angewandten und die aus ihnen durch Wechselzeretzung entstehenden. Bis zu welchem Verhältnis die Zersetzung, wenn alle vier Salze löslich sind, fortschreitet, hängt von den relativen Mengen derselben, sowie von den gegenseitigen Affinitäten ab. Beobachten läßt sich in diesem Falle der Vorgang nur, wenn bei der Wechselzeretzung zugleich ein Farbenwechsel eintritt, oder wenn eines der vier löslichen Salze schwer löslich und nicht genug Wasser vorhanden ist, um es in Lösung zu erhalten. Ein Teil dieses Salzes scheidet sich dann als Niederschlag aus, und zwar in um so größerer Menge, je konzentrierter die Lösungen sind. Doch giebt es hier eine gewisse Grenze, und eine vollständige Zersetzung findet in keinem Falle statt. Ist aber eines der vier möglichen Salze völlig unlöslich, so ist die Zersetzung vollständig, wenigstens für dasjenige Salz, welches nicht im Überschufs vorhanden ist. Werden beide Salze genau in äquivalenten Mengen gemischt, so hat man nach der Zersetzung wiederum zwei Salze: ein unlösliches und ein lösliches. Wendet man das eine aber im Überschufs an, so bleibt dieser mit dem löslichen Salze gemischt.

##### § 168. Wechselzeretzung von Salzen in wässriger Lösung unter Bildung löslicher Salze.

- a) *Kupfervitriol, Chlornatrium.*
- b) *Natronsalpeter, Chlornatrium, Chlorbarium. — Ammoniumcarbonat, Chlornatrium. Ein Apparat zur Darstellung von Ammoniak-soda, ein Kohlensäure- und Ammoniakentwicklungsapparat.*

a) Wechselzeretzung bei ausreichendem Lösungsmittel. Eine konzentrierte Lösung von Kupfervitriol wird in einem Kelchglase mit überschüssiger, gleichfalls konzentrierter Lösung von Chlornatrium gemischt; die blaue Lösung färbt sich blaugrün infolge der teilweisen Umsetzung des Kupfersulfats in Kupferchlorid, wobei eine entsprechende Menge von Natriumsulfat entstanden sein muß. Es bleibt indes alles



gelöst, weil die neu entstandenen Salze eine genügende Menge von Wasser zur Lösung vorfinden.

b) Wechselsersetzung bei nicht ausreichendem Lösungsmittel. Man löse in einem Becherglase Natronsalpeter in der gleichen Menge Wasser und rühre feingepulvertes Chorkalium löffelweise ein. Letzteres löst sich bald, und die Umsetzung erfolgt, wobei sich schon teilweise das entstandene Chlornatrium abscheidet. Durch Abdampfen der Lösung auf ein vermindertes Volum krystallisieren neue Mengen Chlornatrium aus. In der Flüssigkeit bleibt salpetersaures Kalium gelöst. Nach diesem Verfahren gewinnt man aus Chilisalpeter, Kalisalpeter

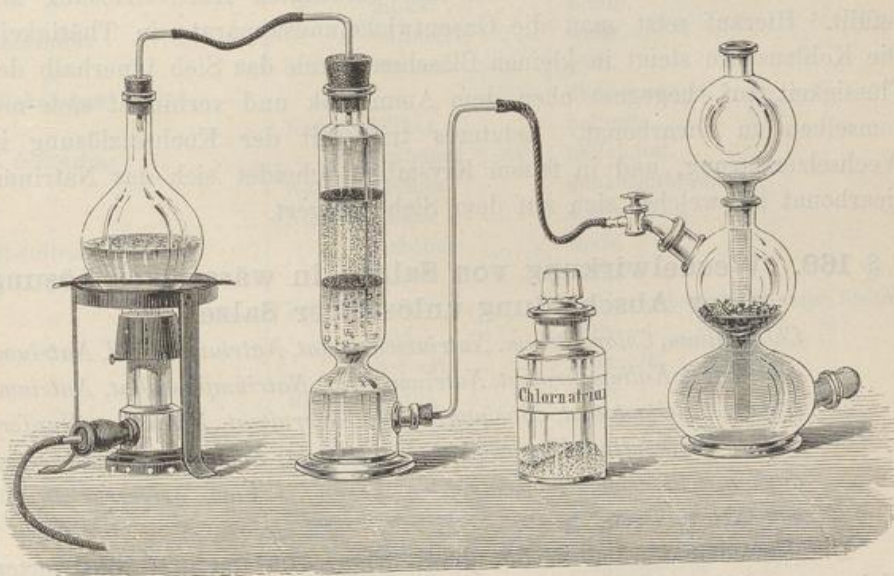


Fig. 750. Ammoniak-Soda-Prozess.

(Konversionssalpeter). Wird eine kalt gesättigte Chlorbariumlösung mit gesättigter Lösung von Natronsalpeter versetzt, so scheidet sich beim Schütteln Bariumnitrat als weißes Krystallpulver aus.

Chlornatrium setzt sich ferner mit saurem kohlensauren Ammon in saures kohlensaures Natron und Salmiak um. Man sättige eine konzentrierte Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat mit Kohlensäure und vermische ein Volum der Lösung kalt mit einer kalt gesättigten Kochsalzlösung in einem Kolben, welchen man tüchtig schüttelt. Es scheiden sich bald reichliche Mengen von Natriumdicarbonat aus, welche sich am Boden des Kolbens ablagern. Sollte die Krystallisation nicht alsbald erfolgen, dann leitet man nochmals Kohlensäure in die gemischte Lösung ein. Diese Reaktion dient zur technischen Umsetzung von Kochsalz in



Natriumcarbonat (Ammoniaksodaprozess), doch läßt man hierbei nicht eine wässrige Lösung des Ammoniumcarbonats auf die des Kochsalzes einwirken, sondern leitet Kohlensäure und Ammoniak in letztere. Mit einem von E. J. HALLOCK\* konstruierten Apparat, welcher in Figur 750 abgebildet ist, kann dieser Prozess gut veranschaulicht werden. In einen Absorptionsturm sind zwei oder drei kreisförmig geschnittene Drahtnetze eingeschoben, so daß sie den oberen Raum des Gefäßes in drei etwa gleiche Teile leiten. Der untere Tubulus des Turmes ist mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat, der obere mit einem Kolben verbunden, in welchem Ammoniak (durch Erhitzen von Ammoniakflüssigkeit) entwickelt wird.\*\* Der Turm wird mit einer kalt gesättigten Kochsalzlösung angefüllt. Hierauf setzt man die Gasentwicklungsapparate in Thätigkeit. Die Kohlensäure steigt in kleinen Bläschen durch das Sieb innerhalb der Flüssigkeit auf, begegnet oben dem Ammoniak und verbindet sich mit demselben zu Dicarbonat. Letzteres tritt mit der Kochsalzlösung in Wechselersetzung, und in feinen Krystallen scheidet sich das Natriumdicarbonat ab, welches sich auf dem Sieb ablagert.

§ 169. Wechselwirkung von Salzen in wässriger Lösung unter Abscheidung unlöslicher Salze.

*Chlorkalium, Chlornatrium, Natriumcarbonat, Natriumchlorid, Natriumdicarbonat, Kaliumchromat, Natriumsulfat, Natriumphosphat, Natriumsilikat, Calciumnitrat, Bariumchlorid, Silbernitrat, Bleinitrat, Kupfersulfat, Ferrosulfat, Eisenchlorid, Nickelnitrat, Kobaltnitrat, Zinksulfat, alle in wässriger konzentrierter Lösung. Eine größere Anzahl von Kelchgläsern.*

Die Versuche werden in der durch Figur 709 (S. 562) illustrierten Weise ausgeführt. Man gießt in ein Kelchglas einige Kubikcentimeter von der Lösung des einen Salzes, setzt eine angemessene Menge destillierten Wassers hinzu und fällt durch das andere Salz, von dem man so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Als Fällungsmittel benutze man stets die Alkalisalze.

\* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 10, S. 1955.

\*\* Die Abbildung Figur 750 ist in einigen Punkten zu korrigieren. Zunächst ist es anzuraten, den Ammoniakentwicklungskolben mit einem Sicherheitsrohre zu versehen; ferner muß das durch den Kork geführte Gaseinleitungsrohr bis fast auf das oberste Drahtsieb reichen, und endlich muß auch der mittlere Apparat, in welchem die Umsetzung vorgeht, mit einem Sicherheitsrohre versehen werden, welches man durch eine zweite Durchbohrung des Korkes steckt. Es ist zweimal rechtwinklig umgebogen, und der äußere Schenkel geht senkrecht bis fast auf den Tisch. Man läßt ihn in einen Cylinder tauchen, welcher ebenfalls mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt ist.



Wenn man fällt	durch	so ist der Niederschlag
Calciumnitrat . . . . .	Natriumcarbonat . . . . .	weiss.
„ . . . . .	„ phosphat . . . . .	weiss.
„ . . . . .	Kaliumchromat . . . . .	hellgelb.
Bariumchlorid . . . . .	Natriumcarbonat . . . . .	weiss.
„ . . . . .	„ sulfat . . . . .	weiss.
„ . . . . .	Kaliumchromat . . . . .	hellgelb.
Ferrosulfat . . . . .	Natriumcarbonat . . . . .	weisslich, rasch grün und braun werdend.
„ . . . . .	Natriumphosphat . . . . .	flockig weisslich.
Eisenchlorid . . . . .	„ carbonat . . . . .	hellschokoladenbraun.
„ . . . . .	„ silikat . . . . .	braun.
Zinksulfat . . . . .	„ carbonat . . . . .	weiss.
„ . . . . .	Kaliumchromat . . . . .	gelb.
Nickelnitrat . . . . .	„ „ . . . . .	dunkelorange.
„ . . . . .	Natriumsilikat . . . . .	hellgrün.
Kobaltnitrat . . . . .	„ carbonat . . . . .	hellviolett.
„ . . . . .	Kaliumchromat . . . . .	dunkelrotbraun.
„ . . . . .	Natriumsilikat . . . . .	schön blau.
Bleinitrat . . . . .	„ carbonat . . . . .	weiss.
„ . . . . .	„ chlorid . . . . .	weiss.
„ . . . . .	Kaliumbromid . . . . .	weiss, in heissem Wasser löslich.
„ . . . . .	„ jodid . . . . .	gelb.
„ . . . . .	„ chromat . . . . .	hochgelb.
„ . . . . .	Natriumsilikat . . . . .	weiss.
Kupfersulfat . . . . .	„ carbonat . . . . .	hellblau.
„ . . . . .	Kaliumchromat . . . . .	gelbbraun.
„ . . . . .	„ silikat . . . . .	hellblau.
Silbernitrat . . . . .	Natriumcarbonat . . . . .	weiss.
„ . . . . .	„ chlorid . . . . .	weiss.
„ . . . . .	Kaliumbromid . . . . .	gelblichweiss.
„ . . . . .	„ jodid . . . . .	gelb.
„ . . . . .	„ chromat . . . . .	rot.
Mercuronitrat . . . . .	„ jodid . . . . .	grün.
Quecksilberchlorid . . . . .	„ jodid . . . . .	ziegelrot.

Unter den durch diese Anordnung gegebenen Versuchsbedingungen verbindet sich also stets diejenige Base mit der Säure, mit welcher sie ein unlösliches Salz giebt, wobei die relative Stärke der Komponenten gar nicht in Betracht kommt. So verlässt z. B. die Schwefelsäure das Kali, zu dem sie doch eine ausserordentlich grosse Affinität besitzt, um sich mit dem Baryt zu verbinden, wenn sie in der Lösung einem löslichen Barytsalze begegnet. Das Kali nimmt dann die mit dem Baryt verbundene Säure. Andererseits giebt das Chlorbarium sein Chlor ab, um in Bariumcarbonat überzugehen, wenn es einem löslichen kohlensauren Salze begegnet. Bei der Zersetzung von löslichen Salzen durch freie



Säuren (s. S. 570) war dies nicht so, indem hier nur dann Zersetzung eintritt, wenn die zugesetzte Säure stärker ist, als die in dem Salze enthaltene, gleichgültig, ob die neue Säure mit der Base des Salzes eine unlösliche Verbindung giebt oder nicht. So konnte z. B. Chlorbarium nicht durch freie Kohlensäure, Chlorcalcium nicht durch freie Phosphorsäure etc. zersetzt werden, weil die alte Säure, welche dabei hätte abgeschieden werden müssen, keine Base findet, mit der sie sich verbinden kann, also frei bleibt, und infolgedessen sogleich wieder in Aktivität reten, d. h. das gebildete Salz wieder zersetzen kann.

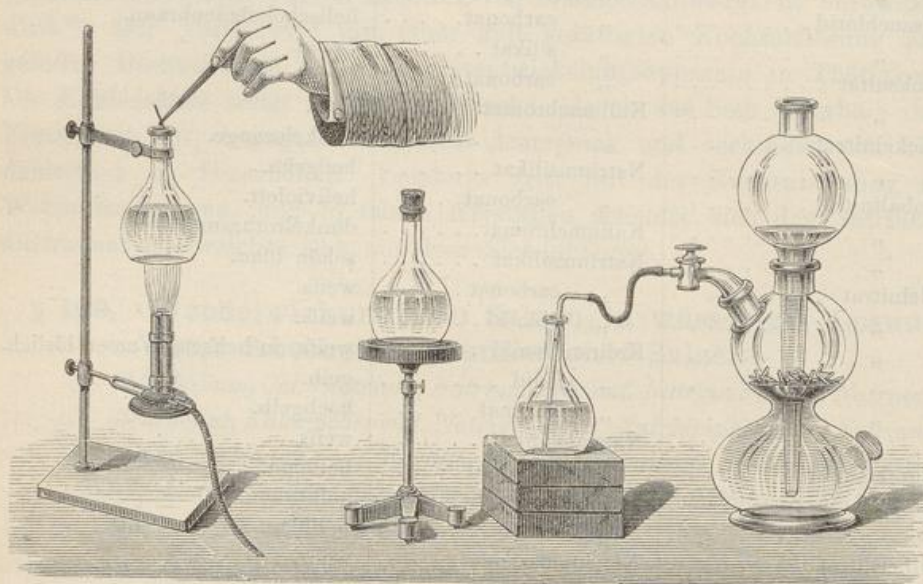


Fig. 751.

Fig. 752.

Fig. 753.

Bildung und Auflösung von Ferrocyanat.

Wendet man statt der alkalischen Carbonate Dicarbonate an, so entsteht bei mehreren Salzen in verdünnter Lösung kein Niederschlag. Man verdünne die Lösungen von Calciumchlorid und Ferrosulfat mit sehr viel Wasser und versetze die Mischung mit einer kalt (durch Reiben im Mörser) bereiteten Lösung von Natriumdicarbonat. In beiden Fällen entsteht kein Niederschlag. Läßt man sie aber an der Luft stehen oder erhitzt sie zum Kochen, so tritt die Fällung ein, weil die Kohlensäure des Dicarbonats entweicht; der Niederschlag des Eisensalzes, welcher anfangs schmutzig weiß ist, nimmt dabei eine braune Farbe an. Dies ist das Verhalten der natürlichen eisenhaltigen Mineralwässer, welche beim Schöpfen klar erscheinen, da sie durch überschüssige Kohlensäure gelöstes Ferrocyanat enthalten. Sobald jene entweicht, scheidet sich



das Carbonat, welches gleichfalls seine Kohlensäure verliert, ab und wird bald durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft zu braunem Eisenoxyd, welches sich zu Boden senkt.

Letzteres Verhalten wird durch folgende Versuche erläutert.

Einige Krystalle von zuerst mit Wasser und dann mit verdünntem Alkohol gut abgewaschenem Eisenvitriol werden in einer großen Menge siedenden, destillierten Wassers gelöst, mit etwas reiner Schwefelsäure und einigen Stücken weichen Eisendrahts versetzt und damit längere Zeit gekocht (Fig. 751). Hierauf verschließt man die Flasche und läßt sie erkalten (Fig. 752). Inzwischen bereitet man sich eine konzentrierte Lösung von Natriumdicarbonat durch Reiben des Salzes mit kaltem Wasser im Mörser und Abgießen der klaren Lösung (nicht erwärmen!). Von letzterer setzt man etwas mehr, als zur Zersetzung des Eisensalzes ausreichen würde, der in den Ballon enthaltenen kalten Lösung hinzu und schüttelt. Hierbei wird in der Regel, wenn die angewendete Eisenvitriolmenge nicht sehr gering war, ein Niederschlag entstehen. Man leitet nun noch eine Zeitlang Kohlensäure in den Ballon (Fig. 753) und filtriert in einen zuvor mit Kohlensäuregas gefüllten Ballon. Wenn das Filtrat hiernach etwas trübe erscheint, so läßt man es (wohl verschlossen) so lange stehen, bis es sich vollständig geklärt hat und farblos und durchsichtig geworden ist. Endlich erhitzt man einen Teil davon (die Hälfte) zum Sieden, worauf unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure aus der Flüssigkeit ein anfangs weißlicher, flockiger Niederschlag von Eisenoxydul sich ausscheidet, der aber rasch hellgrün, schmutziggrün, grünlich-braun und zuletzt braun wird, indem er sich in Eisenoxyd verwandelt. Die andere Hälfte des Filtrats läßt man in dem offenen Gefäße an der Luft stehen, wodurch dieselbe Umwandlung, aber langsam, bewirkt wird.

### § 170. Wechselzersetzung zwischen unlöslichen oder schwer löslichen Salzen und gelösten.

*Bleinitrat, Schwefelsäure, Kaliumcarbonat.*

Man erzeugt durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung von Bleinitrat einen Niederschlag von Bleisulfat, welchen man absetzen läßt und durch Dekantieren auswäscht. Dann gießt man eine konzentrierte Lösung von Natriumcarbonat darüber, kocht damit längere Zeit in einer Porzellanschale unter Ersatz des verdampfenden Wassers und filtriert. Der ausgewaschene Niederschlag löst sich jetzt in mäßig verdünnter Salpetersäure unter Aufbrausen (Entwicklung von Kohlensäure) leicht auf, während in dem Filtrate durch Zusatz von Chlorbarium das Vorhandensein einer reichlichen Menge von Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Diese Umsetzung des ersten Niederschlags



ist nur dadurch möglich, daß das Bleisulfat in heißem Wasser etwas löslich ist, das Bleicarbonat aber gar nicht. Sobald sich eine kleine Menge des ersteren in der kochenden Flüssigkeit gelöst hat, tritt sie sogleich mit dem in der Lösung enthaltenen Natriumcarbonat in Wechselwirkung unter Abscheidung von unlöslichem Bleicarbonat; eine neue Menge kann sich lösen, welche dieselbe Zersetzung erleidet, u. s. f.

### § 171. Wechselwirkung von Salzen in der Schmelzhitze.

*Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Bariumsulfat, Schwefelsäure, Chlorbariumlösung; ein Platintiegel.*

10 Gewichtsteile Natriumcarbonat mische man mit 13 Gewichtsteilen Kaliumcarbonat in der Reibschale innig; beide Salze müssen wasserfrei sein (Fig. 754). Von diesem Gemenge mische man 4 Teile mit 1 Teil



Fig. 754.

Fig. 755.

Fig. 756.

Aufschließung von Bariumsulfat durch Kaliumnatriumcarbonat.

Bariumsulfat und setze es in einem bedeckten Platintiegel einer starken Glühhitze aus, bis alles geschmolzen ist, halte auch die Masse eine Zeitlang in geschmolzenem Zustande (Fig. 755). Hiernach läßt man den Tiegel erkalten, übergießt in einem Becherglase den Schmelzrückstand mit Wasser und erwärmt gelinde. Die Masse löst sich zum Teil in dem Wasser auf; doch bleibt ein feinpulveriger Rückstand ungelöst, welcher sich als Bodensatz ablagert (Fig. 756). Die klare Lösung wird abgossen und mit etwas Chlorbariumlösung versetzt. Die Bildung eines Niederschlags zeigt das Vorhandensein von Schwefelsäure darin an, welche offenbar nur aus dem Bariumsulfat stammen kann, also aus diesem Salze in eine lösliche Verbindung mit dem Alkali übergegangen ist. Der gut ausgewaschene Bodensatz wird in einem Becherglase mit Salzsäure übergossen, worin er sich unter Aufbrausen löst. Die salzsaure Lösung giebt



auf Zusatz von Schwefelsäure die Barytreaktion, demnach besteht der Niederschlag aus Bariumcarbonat. Es hat also vollständige Wechselsersetzung der alkalischen Carbonate mit dem Bariumsulfat stattgefunden.

## V. Massanalyse.

Da es bei dem theoretischen Unterricht in der anorganischen Chemie nur darauf ankommt, die Prinzipien der Massanalyse zu lehren und durch Versuche zu illustrieren, so wird man sich auf einige der wichtigsten Methoden beschränken können.

### § 172. Alkalimetrie und Acidimetrie.

*Reine konzentrierte Schwefelsäure, reine krystallisierte Oxalsäure, Natriumhydrat.*

Man giesse in einen geachten Literkolben etwa 600 ccm destilliertes Wasser, fasse mittels der Pipette 26,6 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure von 66° Bé., lasse dieselbe in das Wasser fließen, mische durch Umschütteln gut und lasse die Mischung völlig erkalten. Hierauf verdünnt man sie mit so viel Wasser, daß das Gesamtvolum 1 l beträgt. Die Lösung besitzt annähernd die Stärke der Normalschwefelsäure, welche in einem Liter 49 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $=\frac{1}{2}$  Mol.) enthalten soll. Hiervon bereitet man sich eine Zehntelnormallösung, indem man 100 ccm davon auf 1 l verdünnt. — Um mit Hilfe dieser Normalsäure Normalnatronlösung herzustellen, löse man etwa 50 g reines Natriumhydrat in 800 ccm Wasser und lasse wiederum vollständig abkühlen. Jetzt bringe man 20 ccm Normalschwefelsäure in ein Becherglas, verdünne sie mit Wasser, setze einige Tropfen Lackmuslösung hinzu, fülle eine 50 Kubikcentimeterbürette mit der klaren Natronlösung bis zum Nullpunkt und lasse unter Umrühren daraus so lange zu der gefärbten Schwefelsäure fließen, bis die Farbe eben aus Rot in Violett übergeht (Fig. 757). Hierzu wird man, da die nach dem angegebenen Verhältnis bereitete Natronlösung im Vergleich mit der Normalschwefelsäure zu stark ist, weniger als 20, z. B. 13,3 ccm brauchen. Da nun beide Lösungen gleichwertig sein sollen, d. h. so, daß gleiche Volume derselben einander völlig neutralisieren, so wird man die Natronlösung in dem Verhältnis von 13,3:20 verdünnen müssen. Man bringt also  $50 \times 13,3 = 665$  ccm von der Natronlauge in einen geachten Literkolben und füllt ihn bis zur Marke mit destilliertem Wasser. Durch



einen Kontrollversuch wird sich zeigen, ob die Lösungen zu einander stimmen. Ist dies der Fall, so stelle man in der angegebenen Weise noch eine Zehntelnormalnatronlösung dar.

Will man Oxalsäure zur Titerstellung benutzen, so wägt man genau 63 g krystallisierte Oxalsäure, entsprechend  $\frac{1}{2}$  Molekül  $C_2H_2O_4 + 2H_2O$  ab, löst sie im Literkolben und verdünnt bis zur Marke; diese Lösung hat denselben massanalytischen Wert wie die Normalschwefelsäure. Eine jede von ihnen enthält in 1 Liter so viel Säure, als zur Neutralisierung von

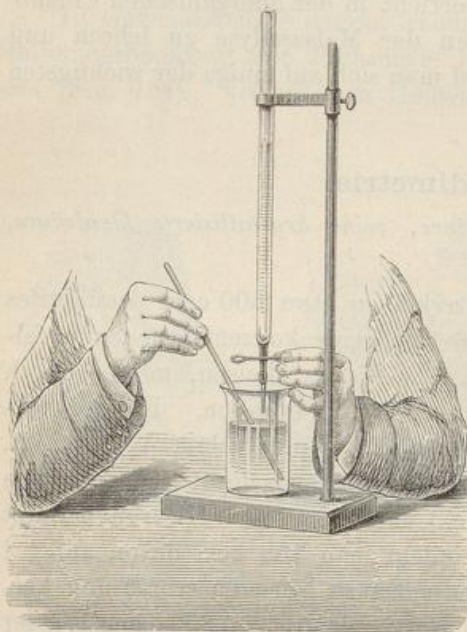


Fig. 757.

Titrieren.

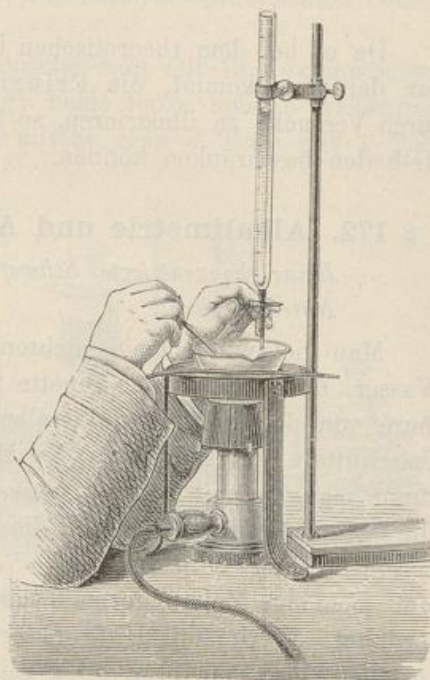


Fig. 758.

$\frac{1}{2}K_2O$  oder  $KaOH$  oder  $\frac{1}{2}BaO$  etc. entspricht. Jeder Kubikcentimeter neutralisiert danach 0,047 g  $K_2O$  oder 0,056 g  $KOH$  oder 0,076 g  $BaO$  etc.

Um hiermit den Alkaligehalt einer Flüssigkeit zu messen, nimmt man von derselben mittels einer Vollpipette eine bestimmte Menge, z. B. 20 ccm heraus, läßt diese in ein Becherglas laufen, verdünnt mit einer entsprechenden Menge destillierten Wassers und färbt die Flüssigkeit mittels Zusatz einiger Tropfen Lackmustinktur deutlich blau. Dann füllt man eine 100 Kubikcentimeterbürette mit Normalschwefelsäure oder Oxalsäure und eine 50 Kubikcentimeterbürette mit Zehntelnormalschwefelsäure oder -oxalsäure, setzt das Becherglas unter die erste Bürette und



läßt durch Öffnung des Quetschhahns so lange Säure einlaufen, bis die um den einfließenden Strahl entstehende Rötung der Flüssigkeit nicht mehr so rasch verschwindet. Dieses deutet an, daß die Flüssigkeit dem Neutralisationspunkt nahe ist. Man schiebt das Glas unter die Bürette *b*, welche die Zehntelnormalsäure enthält, und titriert bis zur Übergangsfarbe. Nehmen wir an, daß die erste Bürette bis zum Teilstrich 64,2, die zweite bis zu 32,7 ausgelaufen ist, so hat man im ganzen, da die letztere Menge 3,27 ccm Normalsäure entspricht,  $64,2 - 32,7 = 31,5$  ccm Normalsäure verbraucht. Diese Zahl multipliziert man mit  $0,047 = 1,4865$  und erhält hierdurch die absolute Menge  $K_2O$ , welche in 20 ccm der Alkalilösung enthalten ist; durch Multiplikation mit 5 erhält man 7,43 als den Prozentgehalt der Lösung. Soll der Alkaligehalt einer festen Substanz bestimmt werden, so wägt man eine bestimmte Menge, z. B. 5 g davon ab, löst diese in Wasser und verfährt ebenso. Die Berechnung ist die gleiche.

Soll der Gehalt einer sauren Flüssigkeit bestimmt werden, so titriert man mit Normal- oder Zehntelnormalnatronlauge. Von dieser ist 1 ccm gleichwertig mit 0,040 g  $SO_3$  oder 0,049 g  $H_2SO_4$  oder 0,0365 g HCl oder 0,063  $HNO_3$  etc., und mit Hilfe dieser Zahlen berechnet man das Resultat wie oben.

Auch kohlen saure Alkalien lassen sich mit Normalsäure titrieren. Soll z. B. der Gehalt einer käuflichen Pottasche bestimmt werden, so wägt man 5 g davon ab, löst in Wasser, färbt mit Lackmus und titriert. Da hierbei Kohlensäure frei wird, und diese auf die Farbe des Lackmus störend einwirken würde, so benutzt man zum Titrieren kein Becherglas, sondern eine Porzellanschale. Die Lösung des Salzes wird erwärmt, um die Kohlensäure zu verjagen (Fig. 758). Gesetzt, man habe 68,6 ccm Normalsäure und 13,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Säure, also im ganzen 69,94 ccm Normalsäure verbraucht, so ergibt sich, da 1 l derselben  $= \frac{1}{2}K_2CO_3 = 69$  g ist, der Gehalt der angewandten 5 g roher Pottasche an reinem  $K_2CO_3 = 0,069 \times 69,94 = 4,82$  g = 96,40 Prozent.

### § 173. Fällungsanalysen.

*Reines Chlornatrium, Silbernitrat, Kaliumchromat.*

Als Beispiel für die Fällungsanalysen mag die Bestimmung des Chlors mit Silberlösung oder umgekehrt des Silbers mittels Chlornatriumlösung dienen. Man bereitet Zehntelnormalsilberlösung durch Auflösen von 17,0 g krystallisierten Silbernitrats in Wasser und Verdünnung auf ein Liter. Hiermit stellt man eine Zehntel-Normalkochsalzlösung her, indem man 5,85 g Chlornatrium in 800 ccm Wasser löst und durch Titrieren das Verhältnis dieser Lösung zu jener feststellt, indem man



20 ccm Silberlösung so lange mit Kochsalzlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man wird bei dem angenommenen Konzentrationsverhältnis der Lösung 13,7 ccm brauchen, daher muß dieselbe im Verhältnis von 13,7:20 verdünnt werden, d. h. man verdünnt 685 ccm auf 1000. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man hier durch das Aufhören der Fällung, deshalb muß man gegen das Ende nach jedem neuen Zusatz warten, bis sich die oberen Partien der Lösung geklärt haben, um die Wirkung beobachten zu können. Weit sicherer ist es, wenn man als Indikator einige Tropfen Kaliumchromat zusetzt. Dieses giebt mit Silbernitratlösung einen blutroten Niederschlag. Man titriert so lange, bis die blutrote Färbung eben verschwunden ist.

Will man umgekehrt in einer Flüssigkeit das gebundene Chlor bestimmen, so setzt man ebenfalls einige Tropfen Kaliumdichromat hinzu, welche die Lösung schwach gelblich färben, und titriert mit Silberlösung so lange, bis ein Tropfen die blutrote Färbung des Silberchromats eben hervorbringt.

## VIERTES KAPITEL.

### Zersetzung von Salzen bis herab zum Metall.

#### § 174. Reduktion von Metallsalzlösungen durch Metalle.

*Kupfersulfat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat; Zinnchlorür; Bleiacetat, Kadmiumsulfat. Mehrere Streifen blankes Zinkblech und Kupferblech, in Stücke zerschnittener blanker Eisendraht. Quecksilber. Mehrere Kelchgläser. Zwei weite Cylindergläser.*

a) Fällung von Kupfer, Quecksilber und Silber. Die genannten Metallsalze werden in Wasser gelöst, und zwar wendet man von dem Kupfersulfat ziemlich konzentrierte, von den beiden anderen Salzen verdünnte Lösungen an. Man stellt nebeneinander auf: zwei Gläser mit Kupfersulfat (Fig. 759), zwei Gläser mit Quecksilberchlorid (Fig. 760) und zwei Gläser mit Silbernitrat (Fig. 761). Dann bringt man in die erste Kupferlösung ein Zinkblech, in die zweite blanken, zerschnittenen Eisendraht, in die erste Quecksilberlösung Zink-, in die zweite Kupferblech, in die erste Silberlösung Kupferblech und in die zweite metallisches Quecksilber. Die Reaktion beginnt sogleich und ist besonders auffallend



sichtbar in der Kupferlösung. Sie vollendet sich aber erst innerhalb mehrerer Stunden, deshalb läßt man sie nach genauer Bezeichnung des Inhalts der Gläser bis zur nächsten Unterrichtsstunde stehen. Die Farben erscheinen dann in folgender Weise geändert: die erste Kupferlösung ist farblos (Zinkvitriol), die zweite blaß blaugrün (Eisenvitriol), die erste Quecksilberlösung grünlich (Eisenchlorid), die zweite Quecksilberlösung blau (Kupferchlorid, verdünnt), die erste Silberlösung blau (Kupfernitrat), die zweite farblos (Quecksilbernitrat). Das abgeschiedene Kupfer bildet ein dunkelrotes, lockeres Pulver, welches teilweise noch am Bleche haftet, zum größeren Teile aber am Boden des Glases liegt. Das abgeschiedene

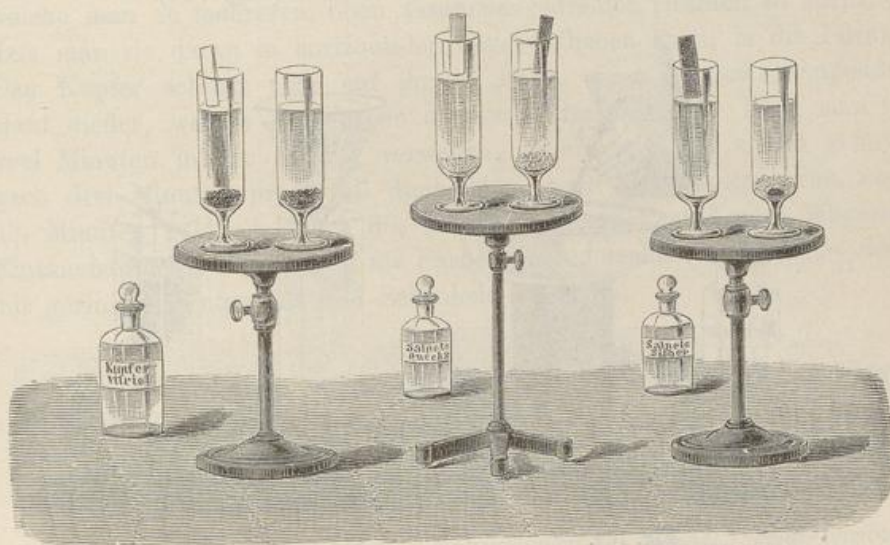


Fig. 759.

Fig. 760.

Fig. 761.

Zersetzung von Metallsalzlösungen durch Metalle.

Quecksilber hat sich mit den beiden Metallen zu Amalgam verbunden, die Oberflächen derselben erscheinen demnach, wenn man sie mit Baumwolle abreibt, weiß und glänzend. Auch das in der Silberlösung stehende Kupferblech ist mit einem anhaftenden blanken Überzuge von Silber bekleidet, und im letzten Glase, welches die mit Quecksilber versetzte Silberlösung enthielt, hat sich eine schöne, vielfach verästelte Bildung von langen, silberglänzenden Krystallnadeln gebildet, welche aus einer Legierung von Quecksilber und Silber bestehen (Dianenbaum). Es ist notwendig, das Glas vor jeder Erschütterung zu bewahren.

Schöne Metallbäume lassen sich noch aus Blei- und Zinnlösungen erhalten.



b) Bleibaum. Eine größere Menge Bleiacetat wird in der Porzellanschale unter Erwärmen in destilliertem Wasser gelöst, so daß eine ziemlich stark verdünnte Lösung entsteht (Fig. 762). Diese filtriert man in ein hohes Cylinderglas (Fig. 763) und hängt nach dem Erkalten mittels eines Glasstabes ein Stück blankes, am Rande sägeförmig ausgeschnittenes Zinkblech hinein, worauf man den Apparat der völligen Ruhe überläßt. Die Abscheidung des Bleies auf der Zinkoberfläche beginnt sogleich, zuerst in Form eines grauen, schwammigen Überzugs, aus dem allmählich kleine Krystallblättchen herauswachsen. Nach 24 Stunden hat sich der größere Teil des Glases mit einer baumartigen Vegetation erfüllt, die zum Teil aus centimeterlangen Blättchen besteht (Fig. 764).



Fig. 762.

Fig. 763.

Fig. 764.

Auflösung und Fällung von Bleizucker durch Zink.

c) Zinnbaum. Zur Erzeugung des Zinnbaums behandelt man Zinnchlorür in derselben Weise und hängt in die Lösung ebenfalls eine ausgezackte Zinkplatte.

d) Kadmiumbaum. Ein solcher entsteht durch Einhängung eines Zinkblechs in eine Lösung von Kadmiumsulfat.

e) Verzinnen von Kupferblech. Mit einer Zinnchlorürlösung läßt sich blankes Kupferblech mit einer anhaftenden glänzenden Zinnschicht überziehen, wenn man Zinnchlorür in Wasser löst, Natronlauge hinzusetzt, die Lösung in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und das Kupferblech mit einigen Blättchen Stanniol hineinlegt. Der Überzug beginnt sich schon nach wenigen Sekunden zu bilden, und erscheint nach dem Abwaschen des Metalls völlig blank.



### § 175. Überziehen von Zinkblech mit einer farbigen Kupferschicht.

*Weinsaures Kupfer, Natriumhydrat, ein Stück blankes, bleifreies Zinkblech, eine Krystallisationsschale.*

30 g lufttrockenes weinsaures Kupfer und 40 g Natriumhydrat werden in 480 ccm destilliertem Wasser gelöst. Man erhält eine tief blau gefärbte Lösung, welche man auf  $+10^{\circ}$  C. abkühlt. Das Zinkblech wird mit stark verdünnter Salzsäure und Seesand blank geputzt, mit Wasser abgespült und mit reinem Fließpapier gut abgetrocknet. Die Lösung bringt man in eine Krystallisationsschale und taucht die Zinkplatte, welche man an mehreren, oben zusammengedrehten Drähten so aufhängt, daß man sie daran in horizontaler Lage aufheben kann, in die Lösung. Das Kupfer schlägt sich auf ihr in Form einer zusammenhängenden Haut nieder, welche die Farben dünner Blättchen zeigt. Läßt man sie zwei Minuten in der Lösung verweilen, so erscheint sie violett gefärbt, nach drei Minuten prachtvoll dunkelblau, nach  $4\frac{1}{2}$  Minuten grün, nach  $6\frac{1}{2}$  Minuten goldgelb, nach  $8\frac{1}{2}$  Minuten purpurrot, und nach längerem Eintauchen wiederholen sich die Farben nach derselben Reihenfolge, doch mit geringerer Intensität und Schönheit (BÖTTGER).

### § 176. Reduktion edler Metalle aus ihrer Lösung durch organische Substanzen.

- a) *Silbernitrat, Traubenzucker, Ammoniakflüssigkeit, reines Ätznatron, Kandiszucker, reine Salpetersäure. Feingold, Aldehyd.*  
b) *Feingold, Königswasser, Natriumhydrat; Alkohol, Schwefelsäure, Braunstein; Rohrzucker, Salpetersäure.*

a) Reduktion der Silberlösung (Versilberung von Glas). Um die Einwirkung einer organischen Substanz auf Silberlösung zu zeigen, genügt es, eine Lösung von Silbernitrat mit einer Lösung von Traubenzucker, welche 1 Teil Zucker in 6—8 Teilen Wasser enthält, zu mischen, nachdem man jene zuvor zum Sieden erhitzt hat. Die Flüssigkeit trübt sich sofort, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Silber als feines Pulver am Boden des Gefäßes ab, wobei sich das Glas mit einem dünnen, gelblichweißen, metallisch glänzenden Überzuge bedeckt.

Die Herstellung von Lösungen zur Erzeugung von Silberspiegeln verlangt besondere Aufmerksamkeit, wenn der Überzug rein und glänzend werden soll. Es sind für diesen Zweck im Laufe der Zeit von verschiedenen Chemikern zahlreiche Vorschriften gegeben worden, von denen hier nur eine, welche leicht auszuführen ist und gute Resultate giebt,



erwähnt sein mag. Sie rührt von MARTIN\* her und wird nach E. REICHARDT\*\* in folgender Weise ausgeführt. Man bereitet:

1. eine Lösung von 10 g Silbernitrat in 100 g Wasser;
2. Ammoniak von 0,984 spez. Gew.;
3. eine Lösung von 20 g Ätznatron (ganz rein) in 500 g Wasser;
4. eine Lösung von 25 g reinem Zucker in 20 ccm Wasser, welche man mit 1 ccm Salpetersäure 20 Minuten lang im Sieden erhält (Invertzucker).

Nach dem Erkalten fügt man zu der letzteren 50 ccm Alkohol von 89,6 Volumprozenten und so viel Wasser hinzu, daß die ganze Flüssigkeit 500 ccm beträgt. Von diesen Flüssigkeiten mischt man 12 ccm der Silberlösung mit 8 ccm Ammoniak und 20 ccm Natronlösung und verdünnt bis auf 100 ccm mit Wasser. Diese Mischung bleibt vor dem Gebrauche noch 24 Stunden stehen, kann jedoch dann, gut verschlossen, beliebig lange aufbewahrt werden. Zur Ausführung der Versilberung werden der letztgenannten Mischung noch  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{12}$  der Invertzuckerlösung zugefügt. Will man hiermit einen ebenen Gegenstand, z. B. eine Glasplatte, versilbern, so legt man in einen flachen Kasten von Glas oder Porzellan, welcher etwas größer als die Platte ist, zwei Stäbe von Glas, und auf diese, mit der zu versilbernden Fläche nach unten, die Glasplatte, deren Oberfläche vorher durch sorgfältiges Putzen mit verdünnter Kalilauge und Abspülen mit destilliertem Wasser wohl gereinigt war. Dann gießt man die eben mit der Zuckerlösung zusammengemischte Silberlösung in den Kasten, so daß die Flüssigkeit die untere Fläche der Glasplatte berührt und keine Luftblasen daran haften bleiben. Das Glas überzieht sich bald mit blankem Silber, dessen Dicke von der Dauer der Einwirkung abhängt. Durch nachträgliches Waschen, Trocknen und Überziehen mit einem Firnis giebt man dem Überzuge Dauer. — Sollen Hohlgefäße versilbert werden, so gießt man die Flüssigkeit ein und schüttelt.

Nach BÖTTGER\*\*\* verfährt man beim Versilbern von Glas folgendermaßen: Die Silberlösung wird hergestellt, indem man 4 g krystallisiertes reines Silbernitrat in einer Porzellanschale mit nicht zu starker Ammoniakflüssigkeit unter fortwährendem Umrühren übergießt, bis die anfangs sich trübende Lösung vollständig klar geworden ist. Dann mischt man 1 g fein zerriebenes Ammoniumsulfat hinzu und verdünnt das Ganze mit 350 g destilliertem Wasser. Diese Lösung läßt sich in einer Flasche mit Glasstöpselverschluss und im Dunkeln lange Zeit aufbewahren. —

\* Poggendorff's Annalen, Bd. 120, S. 335. — Chem. Centr.-Blatt 1864, S. 272.

\*\* Dingler's Polytechnisches Journal, Bd. 176, S. 141. — Chem. Centr.-Blatt 1885, S. 784.

\*\*\* Polytechnisches Notizblatt, Bd. 39, S. 342. — Chem. Centr.-Blatt 1885, S. 74.



Zur Reduktionsflüssigkeit nimmt man 1,2 g reinen Stärke- oder Traubenzucker und löst denselben in 350 g destilliertem Wasser; hierzu setzt man 3 g reines Kaliumhydrat. Diese Reduktionsflüssigkeit bereitet man immer nur in kleiner Menge kurz vor dem Gebrauche. Beim Versilbern verfährt man, wie oben angegeben.

Um die Versilberung zu schützen, wird sie auf der Rückseite mit einem Firnis überzogen, den man durch Auflösung von 1 Gew.-Teil Damarharz in 12 Gew.-Teilen Schwefeläther herstellt. Man trägt ihn mit einem Pinsel gleichmäßig auf.

b) Vergoldung von Glas. Zu diesem Zwecke bereitet man sich nach WERNICKE\* drei Lösungen, welche man längere Zeit aufbewahren kann und zum Gebrauch nur in bestimmten Verhältnissen zu mischen hat: 1. Eine Lösung von Goldchlorid, welche in 120 ccm 1 g Gold enthält. Man löst 1 g Feingold in möglichst wenig Königswasser, verdampft im Sandbade die überschüssige Säure und verdünnt dann auf 120 ccm. Es ist hierbei nicht notwendig, das salzsäurehaltige Goldchlorid bis zur Bildung von Chlorür zu erhitzen, weil ein geringer Gehalt an Säure für die Bildung eines guten Spiegels nicht von Belang ist, dagegen muß diese Goldchloridlösung absolut frei von solchen Metallen sein, welche durch die Reduktionsflüssigkeit metallisch ausgeschieden werden, namentlich frei von Silber. — 2. Eine Natronlauge von 1,06 spez. Gew. — 3. Die Reduktionsflüssigkeit. Man mischt 50 g englische Schwefelsäure mit 40 g Alkohol und 35 g Wasser, destilliert nach Zusatz von 50 g feinem Braunsteinpulver im Sandbade bei gelinder Wärme und leitet die Dämpfe in eine mit 50 g kaltem Wasser gefüllte Flasche. Man destilliert so lange, bis sich das Volumen des vorgeschlagenen Wassers verdoppelt hat. Die erhaltene Flüssigkeit, welche Aldehyd und etwas Essig- und Ameisenäther enthält, versetzt man mit 100 ccm Alkohol und 10 g mittels Salpetersäure invertierten Rohrzuckers und ergänzt die Mischung durch Zusatz von destilliertem Wasser auf 500 ccm. Die Überführung des Zuckers in Invertzucker geschieht in der Weise, daß man 10 g gewöhnlichen Rohrzucker in 70 ccm Wasser löst, die Lösung mit 0,5 g Salpetersäure von 1,34 spez. Gewicht versetzt und eine Viertelstunde lang kocht. Zur Ausführung der Vergoldung mischt man 1 Teil der Natronlauge mit dem vierfachen Volumen der Goldlösung und fügt alsdann  $\frac{1}{35}$  bis höchstens  $\frac{1}{30}$  des Ganzen von der Reduktionsflüssigkeit hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald grün von ausgeschiedenem Gold. Man bringt sie in derselben Weise, wie bei der Versilberung beschrieben ist, mit der Glasplatte in Berührung. Bei mittlerer Zimmerwärme von

\* Poggendorff's Annalen, Bd. 133, S. 183. — Chem.Centr.-Blatt 1868, S. 1053.  
ARENDE, Technik. 3. Aufl.



15° beginnt sich der Spiegel nach 30 Minuten zu bilden, bei 45—50° viel früher.

Dieses Verfahren ist von BÖTTGER\* vereinfacht worden, indem er die Reduktionsflüssigkeit durch Lösen von 2 g Stärkezucker in 24 ccm Wasser, 24 ccm 80 prozentigem Alkohol und 24 ccm käuflichem Aldehyd herstellt; doch läßt sich diese Lösung nicht gut länger als einen Tag aufbewahren.

### § 177. Reduktion von Metallsalzlösungen unter Mitwirkung des elektrischen Stroms.

Der galvanische Strom zersetzt die Lösungen der Metallsalze, indem er am negativen Pole (Kathode) die Metalle und am positiven (Anode) die Säure abscheidet, welche, wie durch frühere Versuche (§ 150) gezeigt wurde, in der Regel lösend auf das Metall der Anode einwirkt. Es ist deshalb passend, diese aus demjenigen Metall herzustellen, welches in der Lösung enthalten ist und aus dieser durch den Strom niedergeschlagen wird. Die Lösung behält dann die gleiche Konzentration. Der Strom darf nicht zu stark und nicht zu schwach sein. Im ersteren Falle erfolgt die Zersetzung zu schnell, das Metall lagert sich pulverig auf der Kathode ab und bildet einen unansehnlichen, wenig fest anhaftenden Überzug. Ist der Strom dagegen zu schwach, so nimmt die Zersetzung zu viel Zeit in Anspruch. Für Versuche im kleinen mit wenig Quadratcentimeter Kathodenfläche sind in der Regel zwei sogenannte RUHMKORFF'sche Tauch-Elemente mit Chromsäuremischung (Fig. 765) ausreichend. Bei länger andauernden Versuchen im größeren Maßstabe wendet man ein größeres DANIELL'sches Element (Fig. 766) an, oder benutzt am besten einen Akkumulator, dessen Zellen man nach der Schaltungstabelle auf Seite 77 oder 78 alle nebeneinander verbindet, so daß die Spannung an den Polklemmen des galvanoplastischen Apparats nie die Höhe von 2 Volt erreichen kann. Die Stromstärke reguliert man durch den auf dem Tische neben dem Apparat einzuschaltenden Entladungsrheostaten (S. 77), so daß die Stromdichte pro Quadratcentimeter etwa  $\frac{1}{50}$  Ampère beträgt. Man arbeitet also z. B. bei einer Gesamtkathodenfläche von 100 qcm mit einer Stromstärke von 2 Ampère etc. Die metallischen Gegenstände, welche überzogen werden sollen, müssen, wenn man einen blanken Überzug erhalten will, an der Oberfläche poliert und glänzend sein, deshalb ist es am besten, neue, noch nicht gebrauchte Gegenstände zu nehmen, andernfalls wird der Überzug meist unansehnlich erscheinen. In jedem Falle muß aber eine sorgfältige Reinigung der Oberfläche vorausgehen. Neue Gegenstände werden zu diesem

\* Polytechnisches Notizblatt 1868, S. 9. — Chem. Centr.-Blatt 1868, S. 1054.



Zwecke, nachdem sie mit dem zu ihrer Aufhängung bestimmten Drahte verbunden sind, in einer verdünnten Kalilösung einige Zeitlang gekocht, dann mit destilliertem Wasser abgespült und, ohne mit den Fingern berührt zu werden, in die Lösung eingehängt. Will man ein älteres, schon gebrauchtes Stück aus Eisen, Kupfer oder einem anderen unedlen Metall überziehen, so erhitzt man es zuerst, um die anhaftenden Schmutzteile organischer Natur zu zerstören, wirft es noch heiß in mäßig verdünnte Schwefelsäure, läßt es einige Sekunden darin verweilen und wäscht es, wie vorher angegeben, mit Kali- oder Natronlauge und Wasser ab. Der galvanoplastische Apparat besteht aus einem tiefen, oben offenen Glasgefäße (Fig. 765 und 766), über welches zwei Stäbe von Messing gelegt sind, die man mit den Polen der galvanischen Batterie verbindet. Die Gegenstände werden mit dünnem ausgeglühten Kupferdraht umwunden

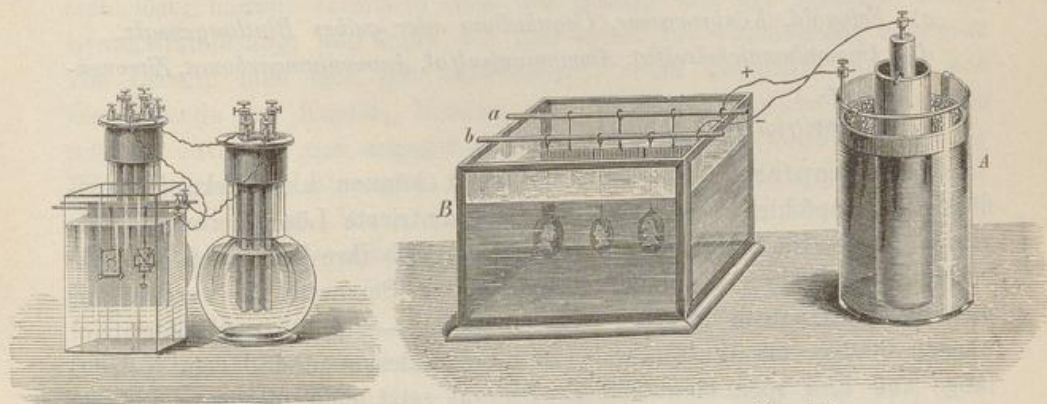


Fig. 765.

Galvanoplastik.

Fig. 766.

(vor dem Reinigen) und das Ende derselben hakenförmig umgebogen, so daß man sie leicht über die Messingstäbe hängen und jeden Augenblick wieder aus dem Bade herausnehmen kann, um das Stück zu besichtigen. Über den mit dem positiven Pol verbundenen Stab hängt man ein Metallblech als Anode, welches beim Verkupfern aus Kupfer, beim Vernickeln aus Nickel besteht. Beim Vergolden und Versilbern hängt man ein oder mehrere Stücke Platinblech ein, welches sich in dem Gold- und Silberbade nicht löst. Dasselbe wird sich daher mit der Zeit erschöpfen. Auf keinen Fall darf man ein unedles Metall als Anode nehmen, weil sich dasselbe in der Flüssigkeit lösen und den Gold- oder Silberüberzug verunreinigen würde. Wenn man durch die Versuche bloß zeigen will, daß überhaupt ein Niederschlag entsteht, so braucht der Gegenstand nur wenige Minuten nach geschlossenem Strome in der Flüssigkeit hängen zu bleiben. Soll aber ein dauerhafter Überzug er-



halten werden, der sich nicht gleich wieder abreiben läßt, so muß die Elektrolyse wenigstens eine Stunde lang oder noch länger fortgesetzt werden. Währenddessen wird der Gegenstand von Zeit zu Zeit an seinem Metalldrahte aus dem Bade genommen, mit Wasser abgespült und wenn nötig mit einer Bürste abgerieben, wobei er aber nicht mit dem Finger berührt werden darf.

*Ein galvanoplastischer Apparat, eine galvanische Batterie mit konstantem Strome. Blank polierte Gegenstände aus Eisen, Messing und Neusilber. Ferner:*

- a) Eine konzentrierte Lösung von Kupfervitriol, konzentrierte reine Schwefelsäure; oder krystallisierter Kupfervitriol, Seignettesalz (weinsaures Kalinatron), Chlornatrium, Cyankalium.
- b) Silbernitrat, Chlornatrium, Cyankalium.
- c) Feingold, Königswasser, Cyankalium oder gelbes Blutlaugensalz.
- d) Ammoniumnickelsulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumcarbonat, Zitronensäure.
- e) Eisenvitriol und Salmiak.

a) Verkupfern. Folgende Lösungen können als Verkupferungsflüssigkeit empfohlen werden:  $\alpha$ ) Eine konzentrierte Lösung von Kupfervitriol mit 6—7% Schwefelsäure versetzt, so daß ihre Dichte 18—20° Bé beträgt. —  $\beta$ ) 35 g Kupfersulfat und 150 g Seignettesalz werden mit 40—50 g Ätznatron in 10 l Wasser gelöst. —  $\gamma$ ) 35 g Kupfervitriol werden in 200 ccm Wasser und 173 g Seignettesalz in 480 ccm Natronlauge von 1,14 spez. Gew. gelöst. Hierauf setzt man die erste Lösung nach und nach zu der zweiten und verdünnt die Flüssigkeit auf etwa 1 l. Diese wird bis nahe zum Sieden erhitzt und so lange mit einer Auflösung von Traubenzucker versetzt, als noch eine Abscheidung von rotem Kupferoxydul erfolgt. Dies sammelt man nach dem Dekantieren der darüberstehenden klaren Flüssigkeit auf einem Filter und übergießt es nach dem Auskochen mit so viel Cyankaliumlösung, daß es sich auflöst, und verdünnt das Ganze auf ein Liter.

Mit allen drei Lösungen erhält man gute Resultate, wenn man eiserne Gegenstände verkupfern will. Um auf galvanoplastischem Wege Abdrücke von Gegenständen zu nehmen, muß man von letzteren zuerst einen Gipsabguß oder einen Abdruck von in warmem Wasser erweichter Guttapercha oder einen Abguß in Wachs (Matrize) nehmen, welchen man dann als Kathode benutzt. Um den Abguß hierzu geeignet zu machen, muß er mit einem leitenden Überzuge versehen werden. Der Wachsabguß wird mit feinst geriebenem Graphitpulver eingepinselt. Der Gipsabguß wird nach dem völligen Erhärten durch Tränken mit geschmolzenem



Paraffin zuerst für Wasser undurchdringlich gemacht und dann entweder an der Oberfläche mittels eines Pinsels mit feinem Graphitpulver eingerieben oder in folgender Weise behandelt: man löst 1 g Silbernitrat in 2 g Wasser, setzt 2,5 g Ammoniak hinzu und mischt mit 3 g absolutem Alkohol. Hiermit überstreicht man die obere Fläche und läßt den Überzug nahezu trocknen. Dann läßt man Schwefelwasserstoffgas darauf wirken, wodurch ein ganz gleichmäßiger Überzug von gut leitendem Schwefelsilber erzeugt wird (HEEREN).

b) Versilbern. Hierzu wendet man am besten eine Lösung von Silber in Cyankalium an, welche man darstellt, indem man eine Lösung von Silbernitrat mit Salzsäure fällen, den Niederschlag (im Dunkeln) absetzen läßt, mit Wasser auswäscht, und so viel davon noch feucht in eine Lösung von 1 Teil Cyankalium in 100 Teilen Wasser einrührt, als sich löst; hierauf vermischt man die Lösung mit der gleichen Menge Cyankaliumlösung, und kann das Bad sofort zur Versilberung benutzen. Die Lösung läßt sich gut aufbewahren. Zum Versilbern eignen sich Gegenstände aus Kupfer, Messing und Neusilber. Eiserner Gegenstände müssen zuvor in der angegebenen Weise verkupfert werden. Von der Konzentration der Flüssigkeit hängt es ab, ob die Versilberung matt oder glänzend erscheint. Wenn dieselbe in  $\frac{1}{2}$ —1 l Wasser 15—16 g Silber enthält, so wird der Überzug matt, bei stärkerer Verdünnung (1—2 l) glänzend.

c) Vergolden. Man löst 5 g Gold in Königswasser, dampft die Lösung im Wasserbade ein, bis alle überschüssige Säure verjagt ist, und löst den Rückstand in 50 ccm Wasser. Ferner stellt man sich eine Lösung von 75 g gelbem Blutlaugensalz, 25 g reinem kohlensauren Kalium und  $12\frac{1}{2}$  g Salmiak in 1 l Wasser her, erwärmt sie auf 30—40° und fügt die Goldlösung langsam hinzu, wobei ein Aufbrausen stattfindet, und erhitzt so lange, bis der ausgeschiedene Niederschlag von Eisenoxyd eine rein braune Farbe angenommen hat. Nach dem völligen Erkalten wird filtriert, der Niederschlag gut ausgewaschen und das Filtrat auf  $1\frac{1}{4}$  l gebracht; endlich vermischt man die Lösung noch mit etwas Cyankaliumlösung, wodurch man verhütet, daß an der Anode Eisenoxyd ausgeschieden wird. — Auf eine einfachere Weise läßt sich eine zur galvanischen Zersetzung geeignete Goldlösung herstellen, wenn man 1 g Goldchlorid mit 10 g Cyankalium versetzt und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Das Goldbad wird beim Gebrauche auf 28—30° C. erwärmt.

Als Ersatz der Feuervergoldung wird von STEINER\* empfohlen, die zu vergoldenden Gegenstände zuerst in ein basisches, quecksilberhaltiges

\* Metallarbeiter 1885, S. 14. — Chem. Centr.-Blatt 1885, S. 349.



Bad zu bringen und galvanisch mit Quecksilber zu überziehen. Dann taucht man sie in ein galvanisches Goldbad und läßt sie darin, bis sie mit einer starken Goldschicht überzogen sind. Hierauf bringt man sie nochmals in das Quecksilberbad, bis sie durch Überziehung mit Quecksilber vollständig weiß geworden sind. Sie werden dann in einem Abdampfen mit gutem Luftzug aufgehängt und die Wärme so weit gesteigert, daß das Quecksilber vollständig entweicht.

Zur Vergoldung von Stahl nimmt man am vorteilhaftesten eine ätherische Goldlösung. Reines Gold wird in Königswasser gelöst, die Lösung so weit verdampft, daß die überschüssige Säure vertrieben ist, wieder in etwas Wasser gelöst und mit dreimal so viel Äther versetzt. Wenn die Lösung 24 Stunden lang in einer geschlossenen Flasche gestanden hat, hebt man die obenauf schwimmende ätherische Goldlösung ab. Polierter Stahl in diese Lösung gebracht, wird sofort schön vergoldet.

Sollen feine organische Objekte vergoldet oder versilbert werden, so taucht man dieselben in eine alkoholische Lösung von Silbernitrat, trocknet sie und behandelt sie alsdann mit Schwefel- oder Phosphorwasserstoff, wodurch sich ein leitender Überzug auf der Oberfläche herstellt, der die feinsten Linien an den organischen Objekten wiedergiebt. Hierauf werden sie in der bekannten Weise in das Gold- bzw. Silberbad eingehängt.

d) Vernickeln. Am einfachsten benutzt man hierzu eine Auflösung von Ammoniumnickelsulfat in Wasser. Um dem Überzuge aber eine möglichst grobe Festigkeit zu geben, bereitet man das Bad folgendermaßen: man löst in 1 l destilliertem Wasser 50 g Ammoniumnickelsulfat, 25 g Ammoniumsulfat und 5 g Zitronensäure, läßt die Lösung eine Viertelstunde kochen, setzt dann so lange kleine Stücke von Ammoniumcarbonat hinzu, bis die Flüssigkeit neutral geworden ist, filtriert und läßt erkalten. Als Anode benutzt man eine gegossene Nickelplatte, welche käuflich zu haben ist.

Mit dieser Lösung kann man auch Zink vernickeln, wenn man die Vorsicht gebraucht, die ersten Überzüge zu entfernen. Das Zink wird nach EBERMEYER\* mit verdünnter Salzsäure abgebeizt und tüchtig gewaschen. Man hängt es dann kurze Zeit in das Nickelbad, spült und kratzt es nach dem Herausnehmen tüchtig ab. Alles, was nicht fest sitzt, geht dabei herunter. Das Stück wird wieder in das Bad gebracht und darauf nochmals gekratzt. Letzteres wird so lange fortgesetzt, bis das Zink ganz und gar mit einer dünnen Nickelschicht überzogen ist, welche

\* *Metallarbeiter* 1883, S. 93. — *Chem. Centr.-Blatt* 1884, S. 464.



dann beliebig dick gemacht werden kann. Hat das Zink einmal einen vollständigen Nickelüberzug, so kann der Strom verstärkt werden, und man braucht kein Abblättern mehr zu befürchten.

e) Verstählen. Hierunter versteht man das Überziehen von Kupferplatten mit einem zusammenhängenden Überzuge galvanisch niedergeschlagenen Eisens. Nach BÖTTGER\* erhält man eine geeignete Lösung, wenn man folgendermaßen verfährt. Man löst 10 g gelbes Blutlaugensalz, 20 g Seignettesalz in 200 ccm destilliertem Wasser auf und fügt dazu eine Auflösung von 3 g schwefelsaurem Eisenoxyd in 50 ccm Wasser; hierdurch entsteht eine massenhafte Ausscheidung von Berliner Blau. Setzt man nun zu dem Ganzen tropfenweise unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe so lange Ätznatronlösung, bis der blaue Niederschlag wieder verschwunden ist, so erhält man eine vollkommen klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die man als Bad benutzt.

### § 178. Elektrolyse von Alkalisalzen.

a) *Kaliumnitrat oder Natriumsulfat, ein zweischenkliges V-förmiges Rohr zur Elektrolyse. Veilchensaft.*

b) *Ein Apparat zur Elektrolyse von Chlornatrium nach Hempel.*

a) Die Alkalisalze scheiden bei der Elektrolyse ihrer Lösungen kein Metall an der Kathode ab, weil dieses bei Gegenwart von Wasser nicht bestehen kann. Sie zersetzen sich vielmehr in Säuren und Basen, von denen jene neben Sauerstoff an der Anode, diese neben Wasserstoff an der Kathode auftritt. Zur Ausführung des Versuchs kann man das Rohr, welches zur Elektrolyse des Wassers dient (Seite 479, Fig. 633) oder auch ein zweischenkliges, V-förmig gebogenes Rohr benutzen, in dessen Schenkel man von oben her die aus schmalen Platinblechen bestehenden Elektroden einsenkt. Der Apparat wird mit einer neutralen, konzentrierten Lösung von Kaliumnitrat oder Natriumsulfat gefüllt und durch einige Tropfen Veilchensaft blau gefärbt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit am Zinkpole (Kathode) grün, am Kohlepol (Anode) rot (Veilchensaft wird durch Alkalien grün, durch Säuren rot gefärbt); statt dessen kann man auch andere blau oder violett gefärbte Pflanzensäfte, z. B. Georginen- oder Malvensaft, benutzen. Wenn man durch einen Kommutator die Pole wechselt, so stellt sich zuerst die ursprüngliche Farbe wieder her, indem sowohl die Säure als das Alkali infolge der umgekehrten Zersetzung neutralisiert wird. Hiernach tritt wieder die rote und grüne Färbung auf, doch jetzt in der umgekehrten Anordnung.

\* Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1874—75. — Chem. Centr.-Blatt 1876, S. 684.



b) Gelingt es, die am negativen Pole abgeschiedene Base in eine feste Verbindung zu bringen, welche sich abscheidet und aus der Lösung entfernen läßt, so läßt sich eine kontinuierliche Elektrolyse des Alkalisalzes erzielen, indem immer neue Mengen des letzteren zersetzt werden.

W. HEMPEL\* hat einen Apparat konstruiert, durch welchen man auf diesem Wege aus Natriumchlorid direkt krystallisiertes Natriumcarbonat und Chlor erhalten kann. Dieser Apparat ist in Figur 767

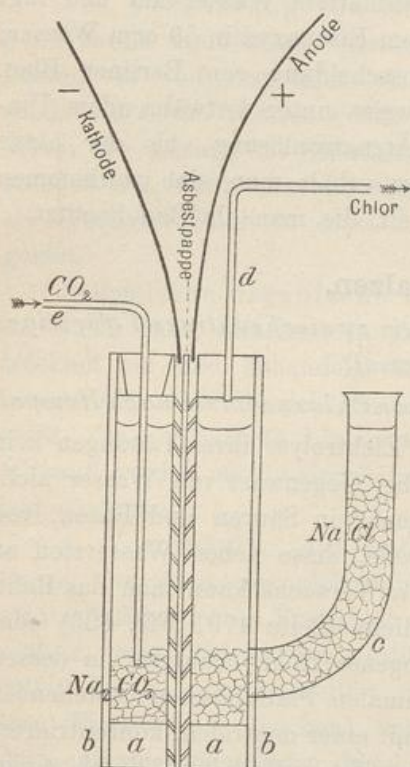


Fig. 767.

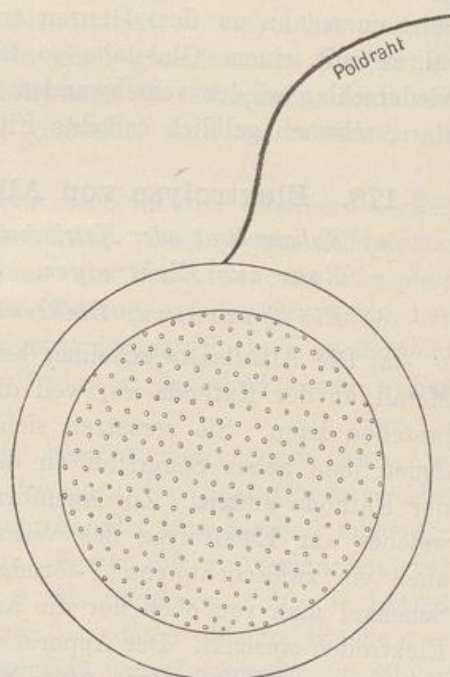


Fig. 768.

im senkrechten Durchschnitt abgebildet. Er besteht aus zwei kreisrunden Zellen, welche durch ein Diaphragma von Asbestpappe voneinander getrennt sind. Als Kathode dient ein durchlochstes Eisenblech, als Anode eine ebenso durchlochte dünne Kohlenscheibe (Fig. 768). Die Löcher sind schief nach oben gebohrt, so daß Gasblasen leicht dadurch entweichen können. Die Ränder dieser beiden Platten bleiben undurchlocht; auf sie legen sich beiderseits zwei weite Porzellanringe, *a, a*, und auf diese

\* *Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, Bd. 22, S. 2475. — *Chem. Centr.-Blatt* 1889, II, S. 1041.



wiederum zwei gleichgroße runde Glasscheiben. Die Abdichtung zwischen Glas, Porzellan, Eisen und Kohle erfolgt durch ganz dünne Gummiringe. Das Ganze wird durch Klemmschrauben, welche in der Figur 767 weggelassen sind, fest zusammengepresst. Die Glasscheibe *b*, welche die Anodenkammer schließt, hat in ihrem unteren Teile eine weite Durchbohrung, in welche man eine weite, nach oben gebogene Glasröhre mittels Gummiring einsetzt; sie dient zum Einfüllen von Chlornatrium. Der Porzellanring der Anodenkammer hat oben eine kleine Durchbohrung, in welche eine Glasröhre gasdicht eingesetzt wird, die zur Abführung des Chlors dient. Der Porzellanring der Kathodenzelle hat oben eine weite Öffnung zur Einführung eines Glasrohrs und zum zeitweiligen Herausnehmen der gebildeten Sodakrystalle. Durch das Glasrohr wird Kohlensäure eingeleitet. Schließt man den Strom, so hat man auf der einen Seite eine kontinuierliche Chlorentwicklung, und auf der anderen erfolgt bald die Abscheidung von krystallisiertem Natriumcarbonat. Sorgt man dafür, daß durch Nachschütten von Chlornatrium in das Glasrohr *C* die Lösung in dieser Zelle immer konzentriert erhalten bleibt und das mit Soda in der anderen Zelle abgeschiedene und mit dieser entfernte Wasser wieder ersetzt wird, so kann der Apparat in kontinuierlicher Thätigkeit erhalten werden.