



## **Technik der Experimentalchemie**

**Arendt, Rudolf**

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

Drittes Kapitel. Spaltung der Salze in Säuren und Basen.

---

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

## 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

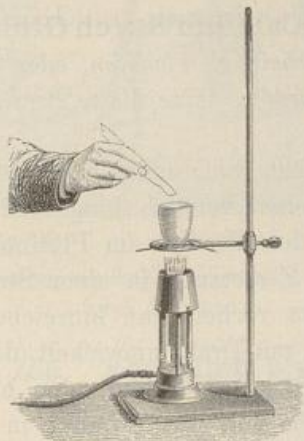


Fig. 703.

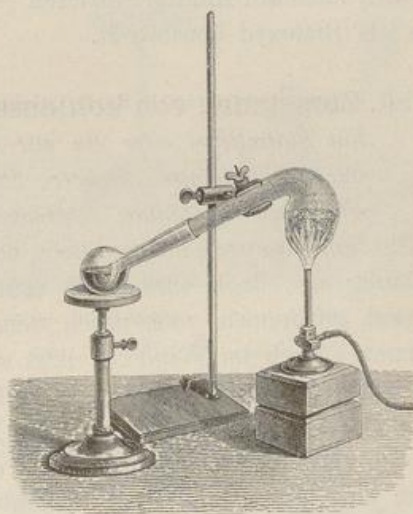


Fig. 704.

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.

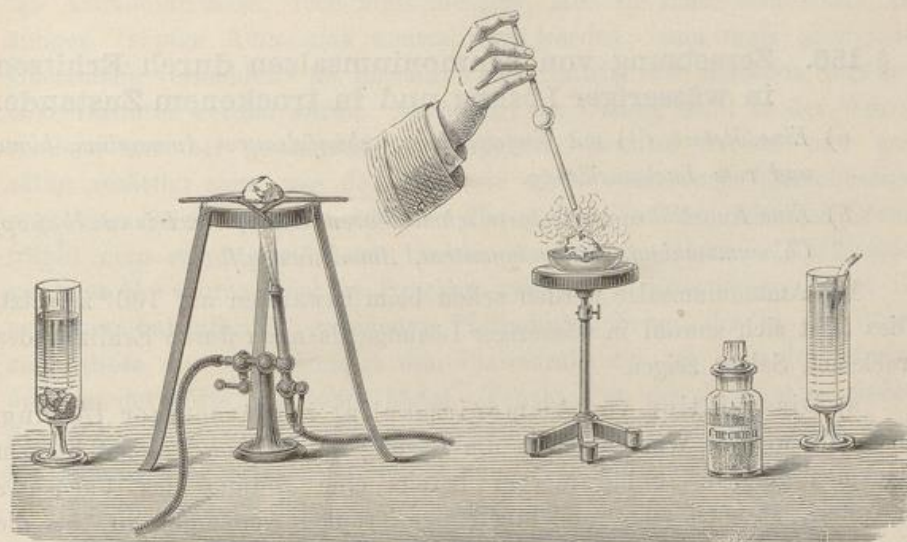


Fig. 705.

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 Kugelvorfage, 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  $100^{\circ}$  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

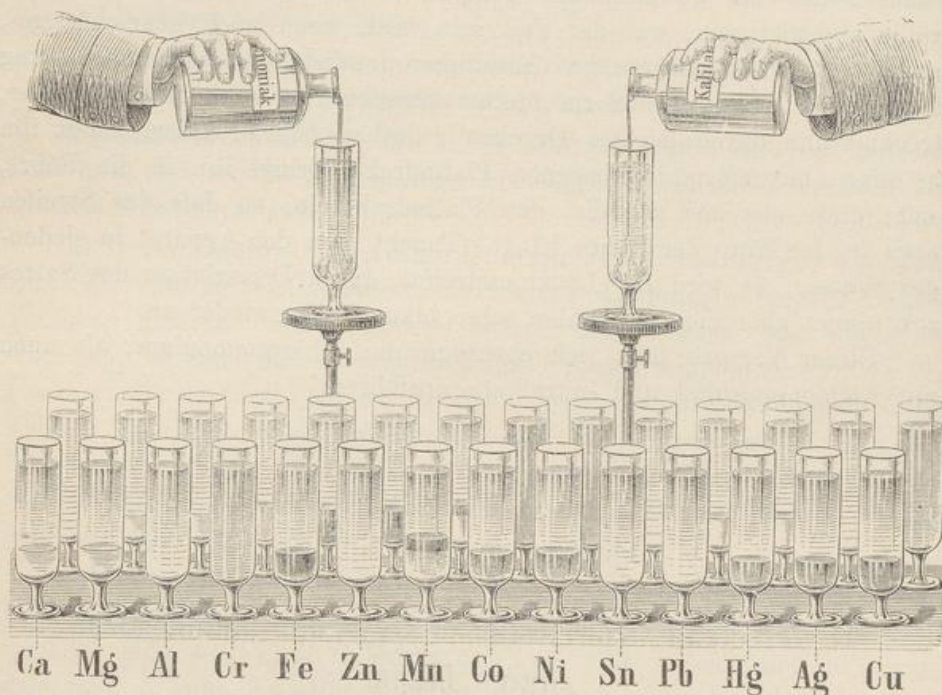


Fig. 709. Fällung von Salzlösungen durch Kali und Ammoniak.

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

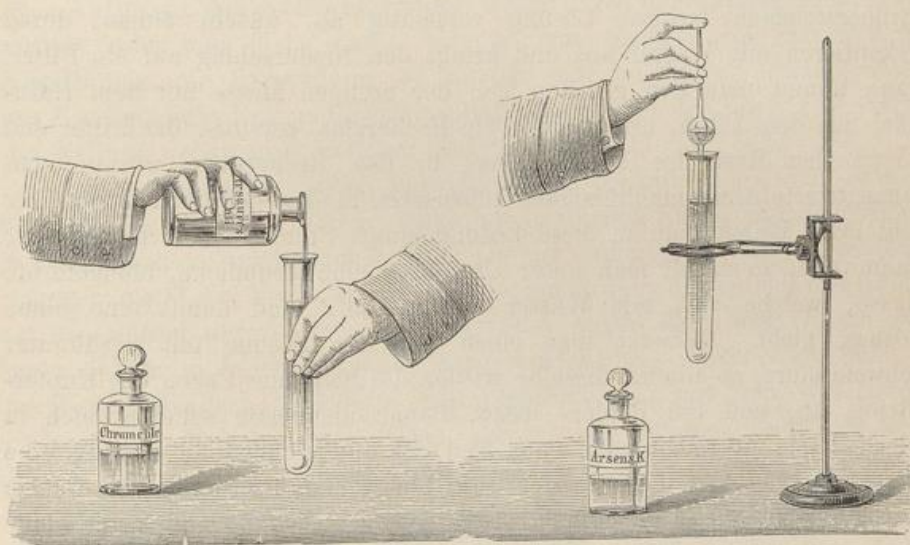


Fig. 710.      Modifikationen des Chromoxyds.      Fig. 711.

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 Kork 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).

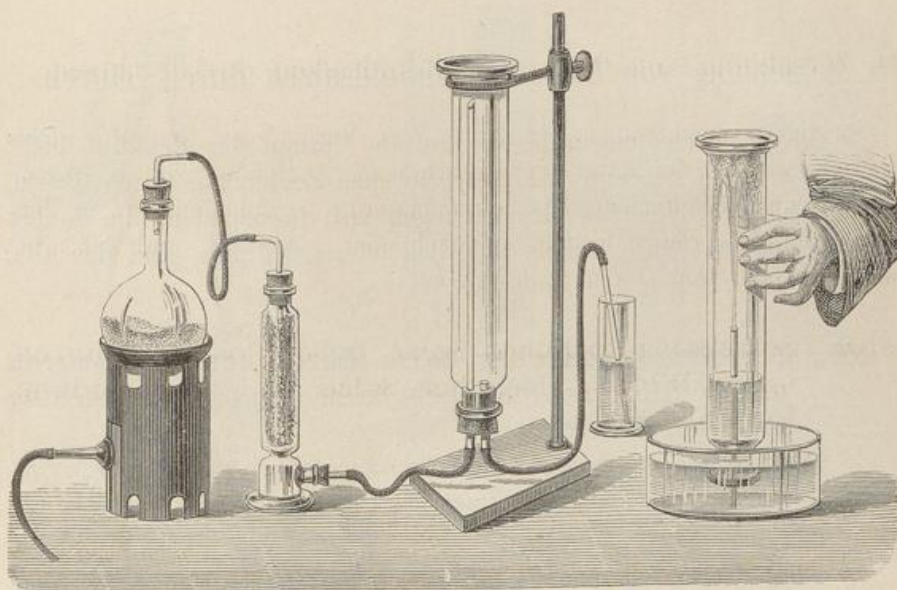


Fig. 715.

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 Absorptionscylinder 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 Absorptionscylinder, 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.

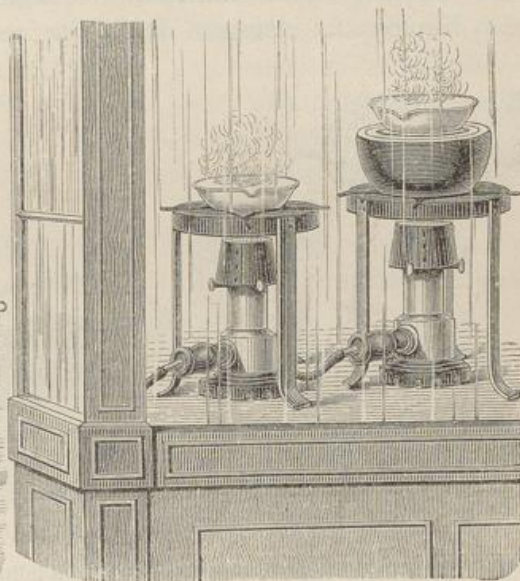


Fig. 718.

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-

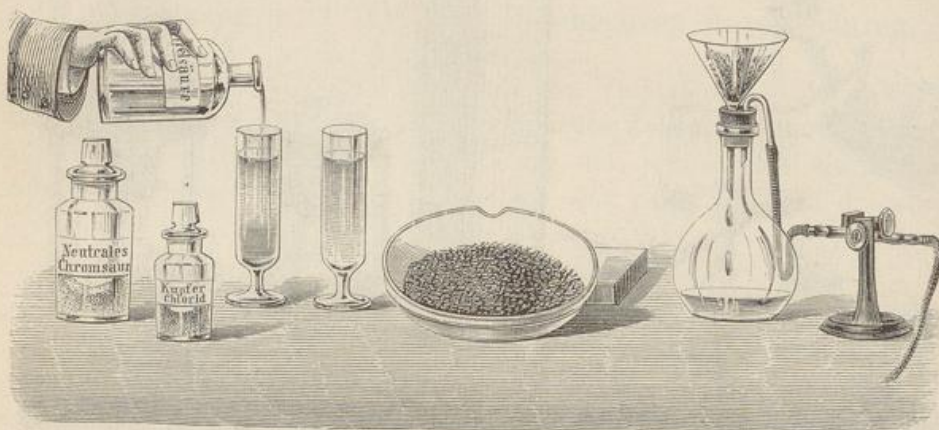


Fig. 719.

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

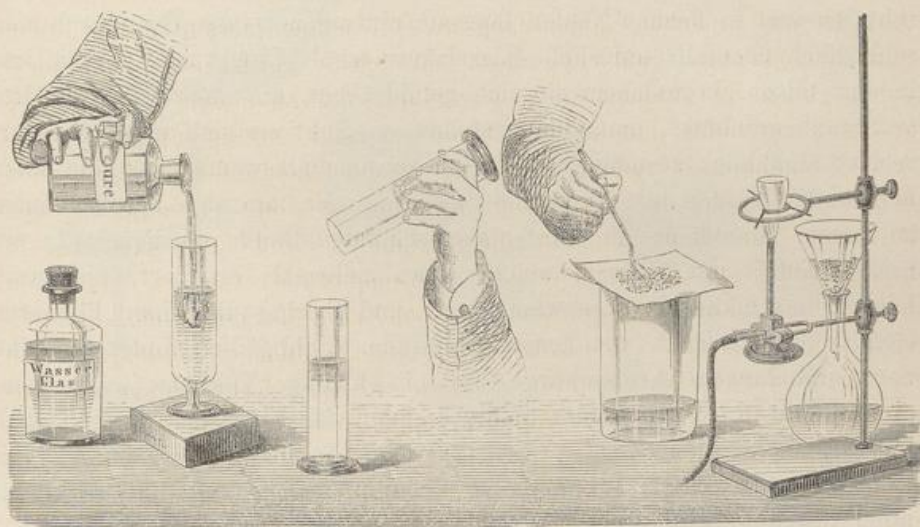


Fig. 722.

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

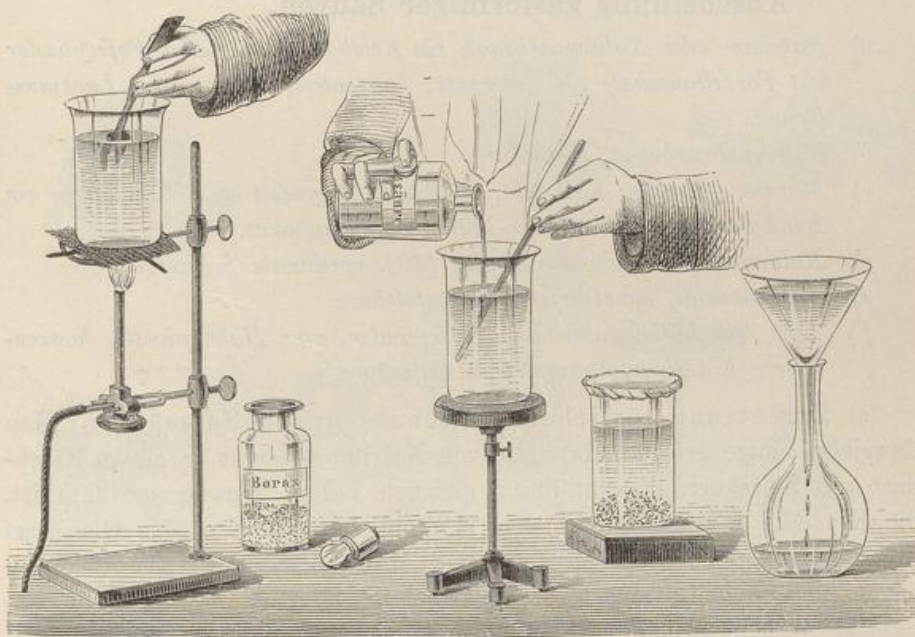


Fig. 727.  
Auflösen von Borax.

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

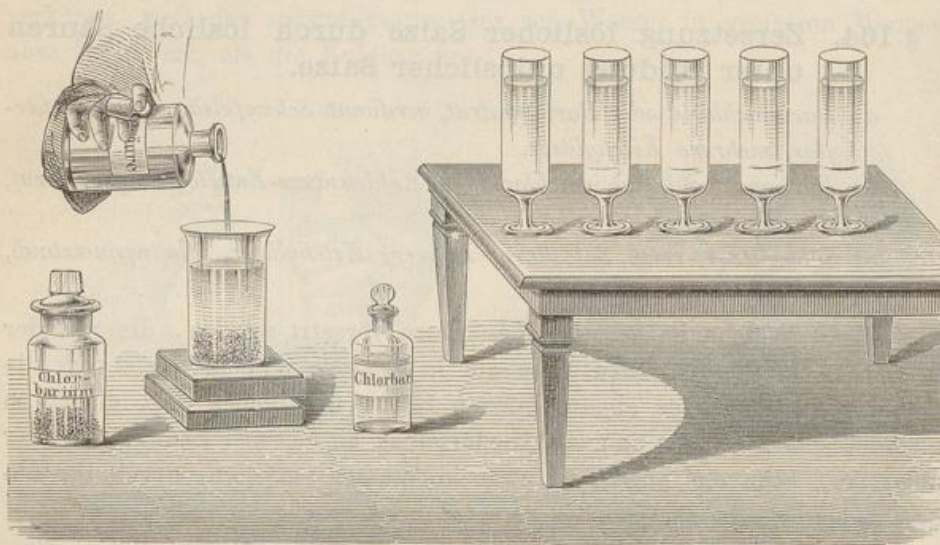


Fig. 737.

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-

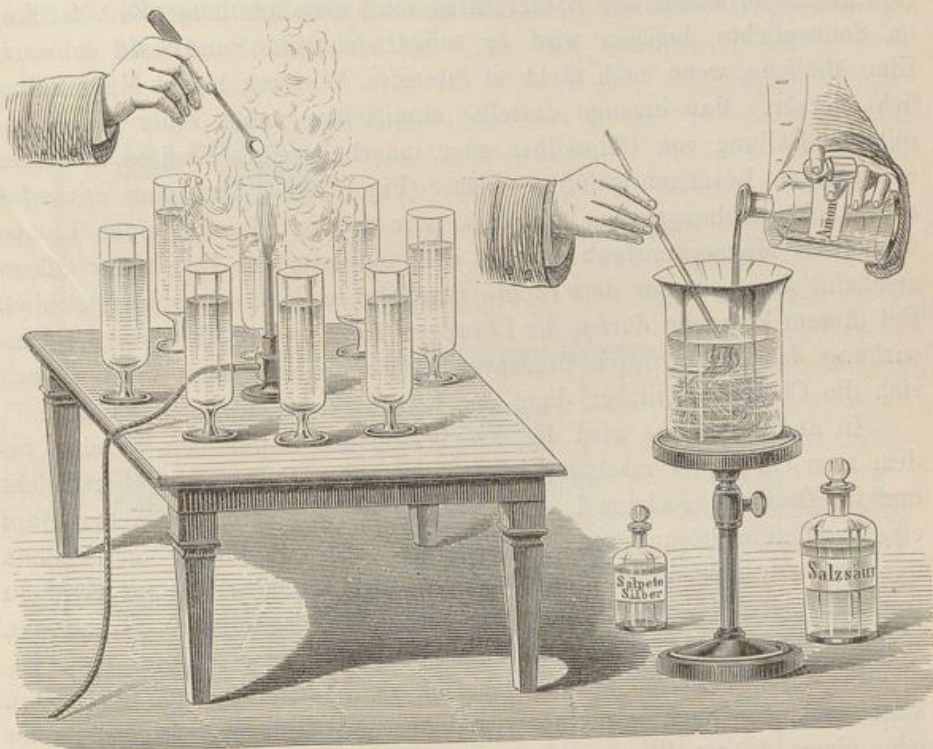


Fig. 739.

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 Chlorsilberteilehen 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.

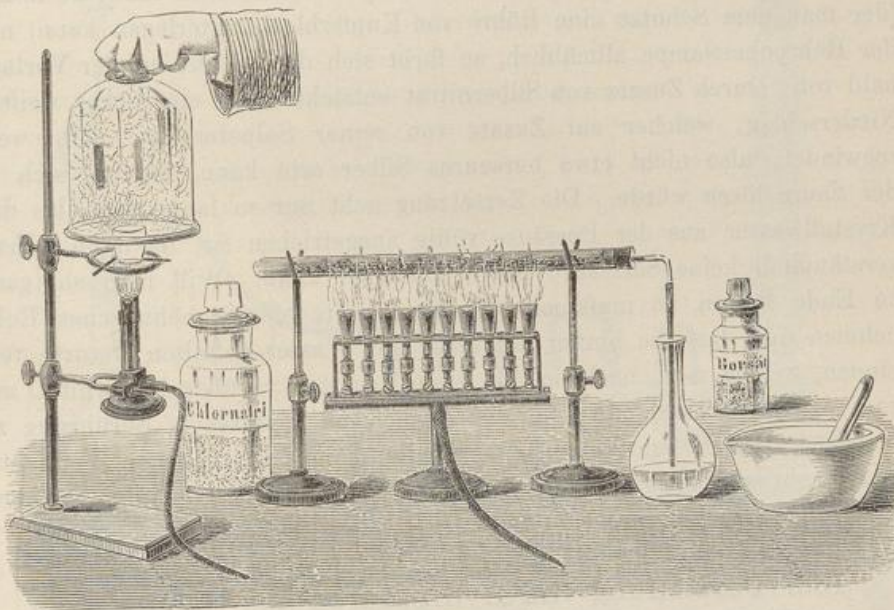


Fig. 741.

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 WOLFF'schen Flaschen,

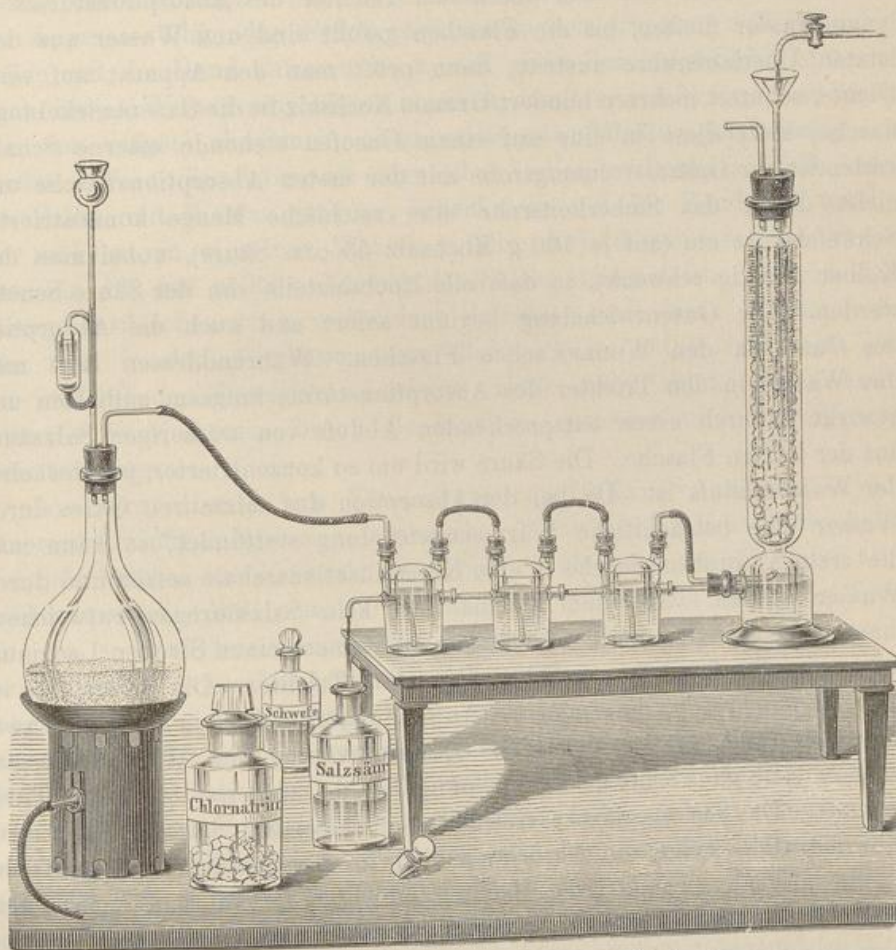


Fig. 743. Darstellung von Salzsäure aus Kochsalz.

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 Absorptionsturm 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 Zersetzungsprozesses 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

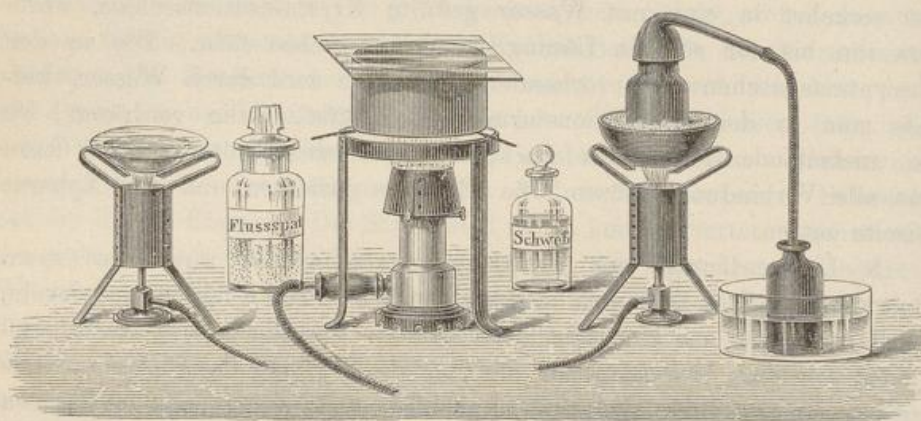


Fig. 744.

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  $\frac{1}{6}$  ihres Inhalts gepulverten Flussspat und gießt

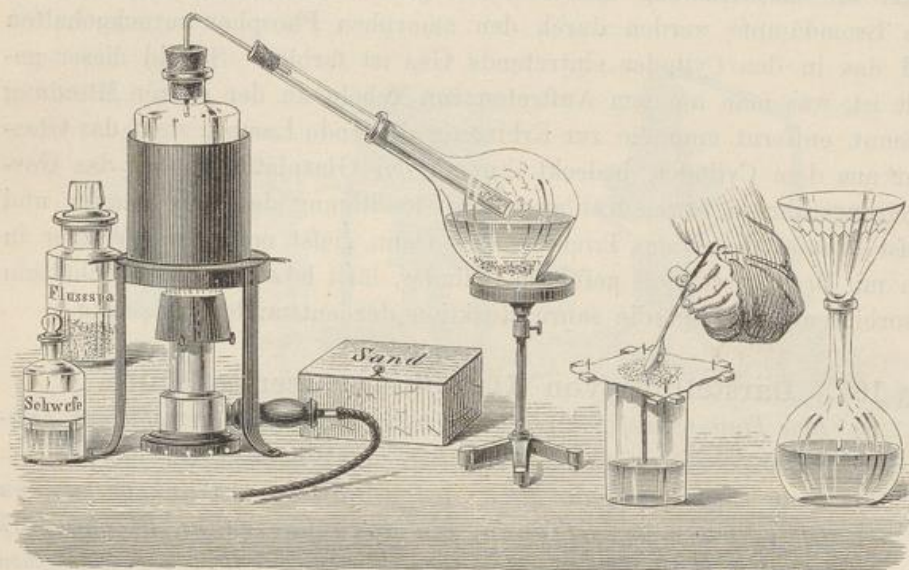


Fig. 747.

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 Kieselfluorssäure auf gelöste Kaliumsalze. Die Kieselfluorssäure 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. Wechselzerersetzung 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 Wechselzerersetzung 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 Wechselzerersetzung 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. Wechselzerersetzung 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) Wechselzerersetzung 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) Wechselerzsetzung bei nicht ausreichendem Lösungsmittel. Man löse in einem Becherglase Natronsalpeter in der gleichen Menge Wasser und rühre feingepulvertes Chorkalium löffelfeise 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

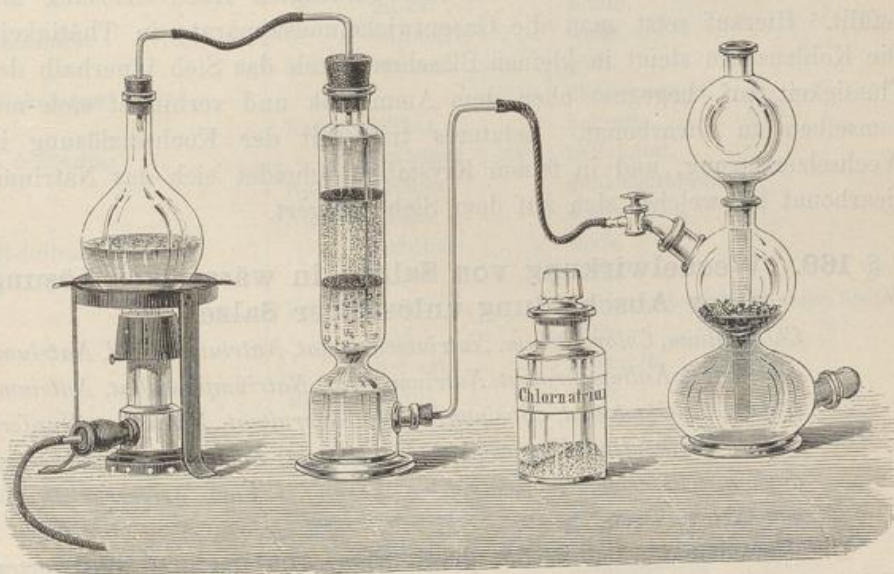


Fig. 750. Ammoniak-Soda-Prozess.

(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.

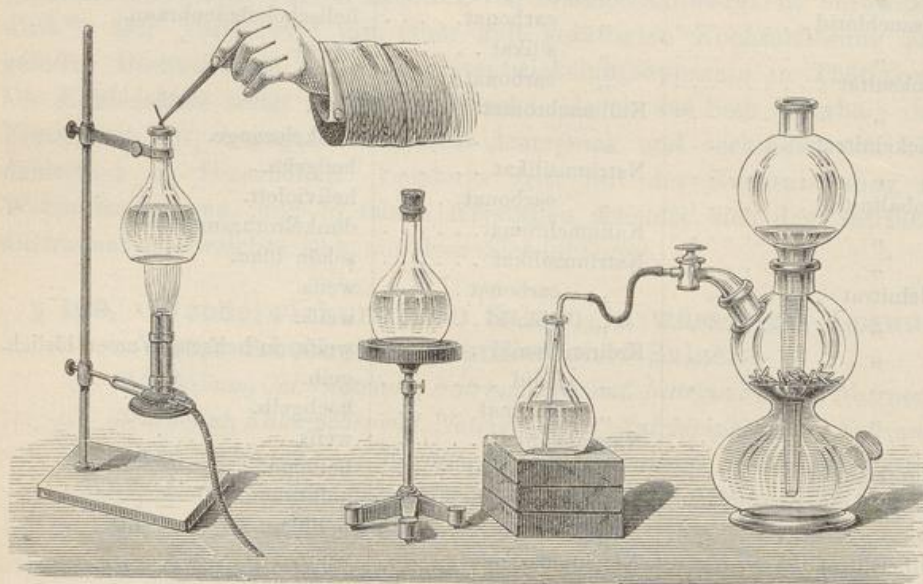


Fig. 751.

Fig. 752.

Fig. 753.

Bildung und Auflösung von Ferrocyanat.

Wendet man statt der alkalischen Carbonate Dicarbonat 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

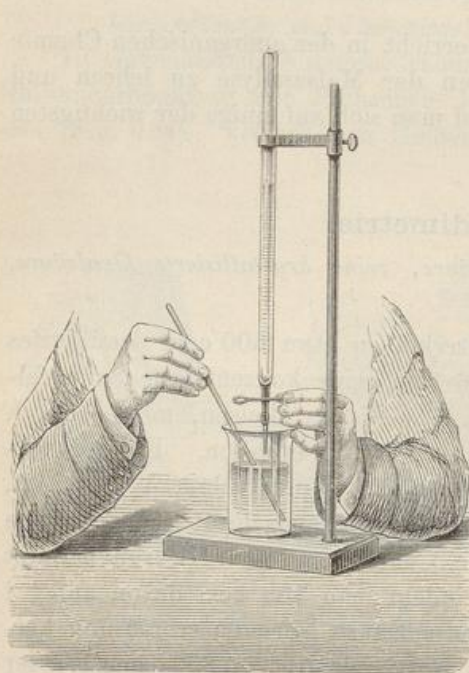


Fig. 757.

Titrieren.

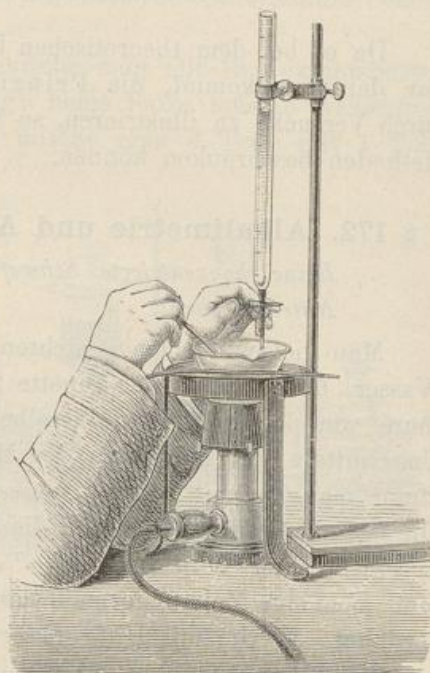


Fig. 758.

$\frac{1}{2}K_2O$  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 = 3,17 und erhält hierdurch die absolute Menge  $K_2O$ , welche in 20 ccm der Alkalilösung enthalten ist; durch Multiplikation mit 5 erhält man 15,85 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