



Technik der Experimentalchemie

Arendt, Rudolf

Hamburg [u.a.], 1900

IV. Wechselzersetzung der Salze.

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

IV. Wechselzeretzung der Salze.

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

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

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

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

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

b) 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

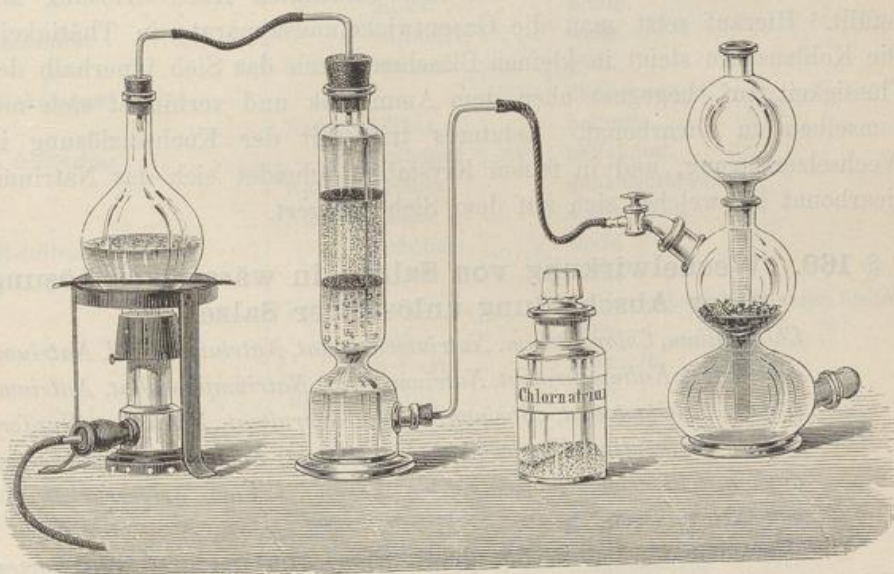


Fig. 750. Ammoniak-Soda-Prozess.

(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.

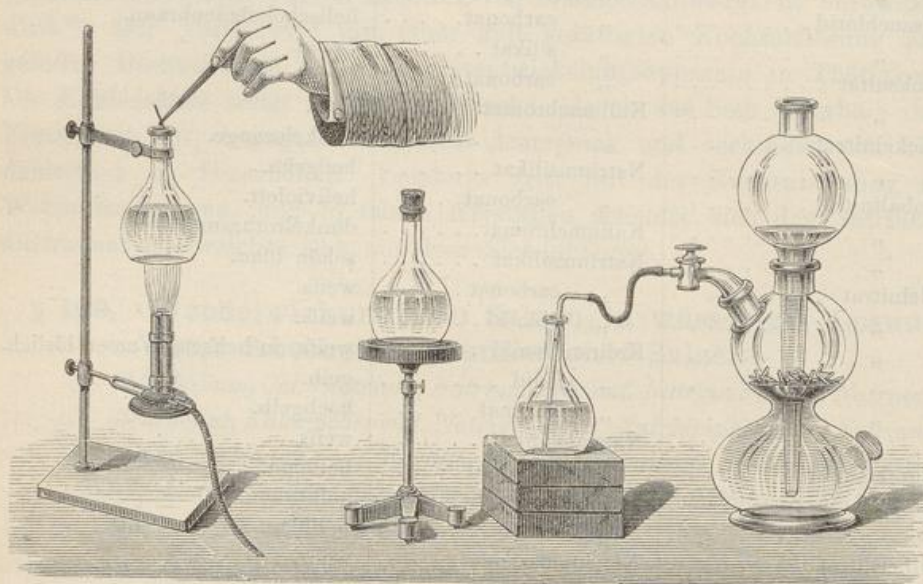


Fig. 751.

Fig. 752.

Fig. 753.

Bildung und Auflösung von Ferrocyanat.

Wendet man statt der alkalischen Carbonate Dicarbonate an, so entsteht bei mehreren Salzen in verdünnter Lösung kein Niederschlag. Man verdünne die Lösungen von Calciumchlorid und Ferrosulfat mit sehr viel Wasser und versetze die Mischung mit einer kalt (durch Reiben im Mörtel) 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 H_2SO_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