



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Gruppe V (Alkalien)

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Reaktionen der Metalle (Kationen).

Wir fangen mit den Metallen der V. Gruppe an, weil die Kenntnis ihrer Reaktionen zum Verständnis der übrigen Gruppen nötig ist.

V. Gruppe: Alkalien.

Kalium, Natrium, Ammonium [Cäsium, Rubidium, Lithium].

Die Metalle dieser Gruppe zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von stark alkalisch reagierenden Hydroxyden, welche durch Glühen nicht von ihrem Hydratwasser befreit werden können. Die Oxyde R_2O lassen sich nur schwer rein gewinnen¹⁾ (durch sorgfältiges Erhitzen der Metalle an der Luft bilden sich wesentlich Peroxyde). Die Oxyde sind weiß, die Peroxyde gelblich gefärbt.

Die Ionen dieser Metalle sind farblos und einwertig; die Salze meist löslich in Wasser. Zur Bildung von Komplexionen sind die Alkalien, wohl wegen ihrer Größe und ihres symmetrischen Baues (Edelgasschale), nicht befähigt. Infolgedessen sind die Reaktionen der Alkalionen sehr einfach.

Von den Salzen reagieren die Karbonate, die tertiären und sekundären Phosphate, die Cyanide, Borate, Sulfide, Silikate, Aluminate, Zinkate, Stannite, Stannate u. a. m. in der wässerigen Lösung alkalisch (Hydrolyse).

Zahlreiche Alkalosalze sind bei heller Rotglut merklich flüchtig. In der nichtleuchtenden Bunsenflamme dissoziieren die Salzdämpfe und erteilen der Flamme eine für das Kation charakteristische Färbung.

Kalium K. At.-Gew. = 39.10.

Ordnungszahl 19; Dichte 0.87; Atomvolumen 45.36 (20° C); Schmelzpunkt 62.3°; Wertigkeit 1; Normalpotential — 2.92.

Vorkommen: Als Sylvian KCl , regulär, und Karnallit $Mg(H_2O)_6Cl_2 \cdot KCl$, rhombisch, in den Abraumsalzen von Staßfurt neben Steinsalz und Anhydrit. Als Salpeter KNO_3 , in rhombischen Prismen. Ferner in vielen Silikaten, unter denen der Kalifeldspat (Adular, Orthoklas) $6 SiO_2(AlO_2)_2K_2$ und der Muskovit (Kaliglimmer) $2 SiO_2(AlO_2)_2 \frac{2}{3}K\frac{4}{3}H$, beide monoklin, die wichtigsten sind. In den Pflanzen als organische Salze, die beim Veraschen in Kaliumkarbonat (Pottasche) übergehen. Als wesent-

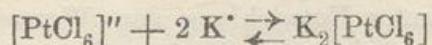
¹⁾ Chem. Centralbl. 1903, II, S. 269 und 1904, I, S. 553.

licher Bestandteil des Protoplasmas. Eine wichtige Rolle spielt das Kaliumion bei der Muskelreaktion als Antagonist des Natriums.

Reaktionen auf nassem Wege.

Zum Nachweis des Kaliums dienen im wesentlichen große, meist mehrwertige Anionen von komplexem Bau, welche mit dem Kaliumion charakteristische, schwerlösliche Niederschläge bilden.

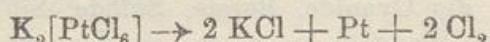
~~✓~~ Platinchlorwasserstoffsäure ($H_2[PtCl_6]$)¹⁾ gibt in konzentrierten Lösungen eine gelbe kristallinische Fällung:



welche aus kleinen regulären Oktaedern besteht (mit der Lupe deutlich sichtbar). Ist die Kaliumlösung unter 0°n, so entsteht die Fällung nicht sofort, reibt man aber die Gefäßwände mit einem Glasstab, so wird die Bildung des Niederschlages beschleunigt.

Dies ist immer der Fall, wenn sich kristallinische Niederschläge bilden. Die Lösung ist vor dem Ausscheiden des Niederschlages erheblich übersättigt und dieser wird durch den mechanischen Effekt des Reibens zur Ausscheidung gebracht.

Charakteristisch ist das Verhalten des Kaliumchloroplatinats beim Glühen; es zerfällt dabei in Chlor, Platin und Chlorkalium:



Behandelt man das Glühprodukt mit Wasser und filtriert vom Platin ab, so gibt das Filtrat mit Platinchlorwasserstoffsäure von neuem den gelben kristallinischen Niederschlag von $K_2[PtCl_6]$ (Unterschied von Ammoniumchloroplatinat).

Löslichkeit des Kaliumchloroplatinats in Wasser.

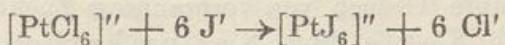
100 Teile Wasser lösen bei:

Temperatur	g K_2PtCl_6	Temperatur	g K_2PtCl_6
0	0·70	40	1·77
10	0·89	60	2·53
20	1·09	80	3·60
30	1·38	100	5·03

¹⁾ Platinchlorid ($PtCl_4$) gibt mit Kaliumsalzen keine Fällung. Nach sehr langem Stehen aber lagert sich an dieses KCl , wodurch $K_2[PtCl_6]$ entsteht, welches sich dann abscheidet. Das Reagens, die Platinchlorwasser-

In einer gesättigten KCl -Lösung ist es ebenso wie in 80% Alkohol so gut wie unlöslich.

Zu dieser Reaktion verwendet man am besten das Chlorid. Kaliumjodid, mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, färbt sich intensiv braunrot, indem sich das lösliche Salz $\text{K}_2[\text{PtJ}_6]$ ¹⁾ bildet:

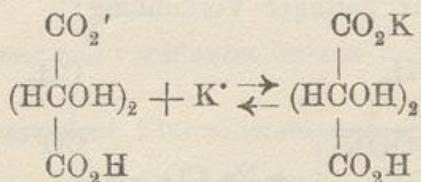


es entsteht aus mäßig konzentrierten Lösungen keine Fällung.

Ebensowenig wird Kaliumcyanid durch Platinchlorwasserstoffsäure gefällt, weil sich lösliche, komplexe Platincyanverbindungen bilden.

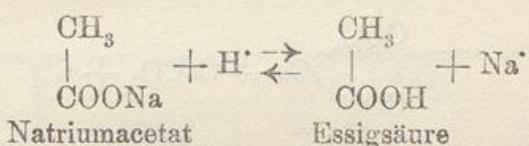
Falls Jodid oder Cyanid vorliegen, verwandelt man sie in Chlorid und prüft erst dann mit Platinchlorwasserstoffsäure auf Kalium.²⁾

2. Weinsäure ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) oder besser Hydrotartration erzeugt, in nicht zu verdünnten neutralen Lösungen, eine weiße kristallinische Fällung von Kaliumhydrotartrat (rhombisch, hemiedrisch).



Das Kaliumhydrotartrat ist in Mineralsäuren leicht, in Essigsäure und Wasser sehr viel schwerer löslich; 100 Teile Wasser lösen bei 10°C 0.425 g Salz, ebensoviel 96%iger Alkohol nur 1.6 mg.

Einen störenden Überschuß von H' stumpft man zweckmäßig durch Zusatz von Natriumacetat ab, wobei die wenig dissozierte Essigsäure gebildet wird:



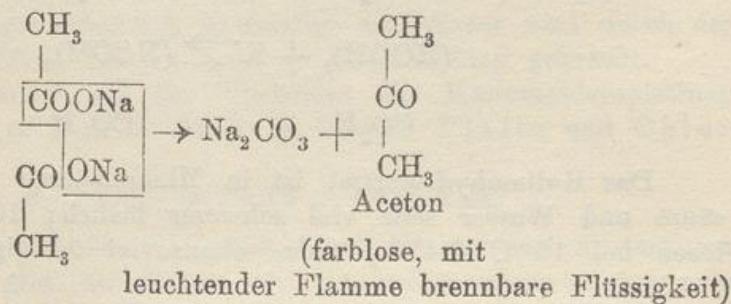
stoffsäure, ist eine zweibasische Säure, welche erhalten wird durch Lösen von Platin in Königswasser. Man bereitet die Lösung so, daß 10 g Platin auf 100 ccm Lösung kommen, also durch Lösen von 26.55 g $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ zu 100 ccm in Wasser.

¹⁾ H. Topsöe, Jahresbericht 1870, S. 389.

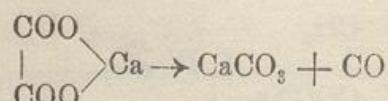
²⁾ Alkalijodide verwandelt man am besten in Chloride, indem man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung so lange tropfenweise mit Chlorwasser versetzt, bis die durch längeres Kochen farblos gewordene Lösung auf erneuten Chlorzusatz sich nicht mehr gelb färbt. Alkalicyanide verwandelt man in Chloride durch Verdampfen derselben unter gut ziehender Kapelle mit verdünnter Salzsäure.

Die optimale Azidität der Lösung beträgt $p_H = 3.4 - 3.6$ (Umschlagspunkt von Methylorange). Reiben der Gefäßwände beschleunigt die Bildung des Niederschlages. In neutraler Lösung bildet sich das leichtlösliche neutrale Tartrat mit dem Ion $(\text{CHOH})_2(\text{CO}_2)^-$.

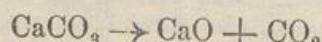
Beim Glühen des Kaliumhydrotartrats entwickeln sich emporeumatische Dämpfe (Geruch von verbranntem Zucker) und es hinterbleibt schließlich Kohle und Kaliumkarbonat. Die Masse, mit Salzsäure übergossen, braust stark auf. Dies ist nicht bloß die Eigenschaft des Kaliumtartrats, sondern aller Salze der organischen Säuren; sie hinterlassen beim Glühen Karbonat, und wenn die organische Säure eine nichtflüchtige ist, so tritt auch starke Verkohlung ein; im anderen Falle ist die Verkohlung nur gering oder sie fehlt ganz. Nicht immer bleibt das Karbonat hiebei unverändert, häufig zerfällt es in Kohlendioxyd und Oxyd, oder wenn letzteres reduzierbar ist, bleibt neben Kohle das Metall zurück. So gibt das Natriumacetat Natriumkarbonat und Aceton mit nur geringer Verkohlung:



Das Calciumoxalat gibt bei schwachem Glühen Calciumkarbonat und mit blauer Flamme brennbares Kohlenoxyd:



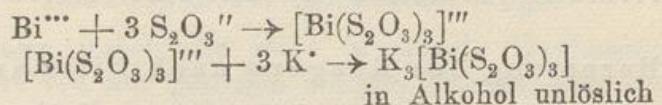
Bei starkem Glühen zerfällt das Calciumkarbonat in Kohlendioxyd und Calciumoxyd (Kalk):



Silber-, Blei- und Eisentartrat und viele andere Tartrate hinterlassen Kohle und Metall.

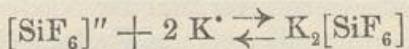
3. Wismutnatriumthiosulfat (Carnots Reaktion). Versetzt man einen Tropfen einer frisch bereiteten 0.5-n Wismutnitratlösung mit 2–3 Tropfen einer halbnormalen Natriumthiosulfatlösung, hierauf

mit 5—10 ccm absolutem Alkohol (eine etwa entstehende Trübung bringt man durch sorgfältigen Wasserzusatz wieder in Lösung) und dann mit etwas Kaliumsalzlösung, so resultiert eine gelbe Fällung von Kaliumwismutthiosulfat, die leicht kristallinisch erhalten werden kann:



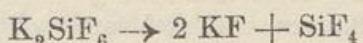
Das entsprechende Natriumsalz ist in Alkohol löslich. Bei Gegenwart von Ammonsalzen bleibt die Reaktion infolge der vermehrten Hydrolyse aus.

4. Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiF_6), in großem Überschuß einer Kaliumsalzlösung zugesetzt, fällt gallertartiges Kieselfluorkalium:

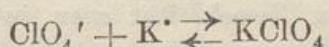


schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren, unlöslich in 50%igem Alkohol.

Beim Glühen entweicht Fluorsilicium und es hinterbleibt Fluorkalium.



5. Perchlorsäure (HClO_4) fällt weißes kristallinisches Kaliumperchlorat:

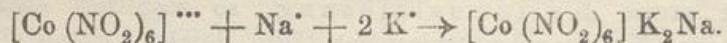


Über die Löslichkeit des Niederschlages orientiert folgende Tabelle:¹⁾

Temperatur	Löslichkeit		
	in 100 g H_2O	in 100 g 50 Vol.% Alkohol	in 100 g 75 Vol.% Alkohol
0° C	0·7		
25° C	2·023	0·783	0·312
40° C	3·580	1·402	0·545
100° C	18·2		

¹⁾ Vgl. R. Flatt, Diss. Zürich (1923).

6. Natriumkobaltinitrit ($[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$) fällt aus neutraler oder schwach saurer Lösung gelbes kristallinisches Kaliumnatriumkobaltinitrit:



Diese Reaktion, welche zuerst von de Koninck¹⁾ empfohlen und später von E. Biilmann²⁾ bedeutend verbessert wurde, ist sehr empfindlich.

Bereitung des Reagens nach Biilmann.

Man löst 150 g Natriumnitrit in 150 ccm heißem Wasser auf und läßt die Lösung bis auf ca. 40° abkühlen, wobei sich Kristalle von Natriumnitrit ausscheiden. Nun setzt man 50 g kristallisiertes Kobaltnitrat und, unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen, 50 ccm 50%ige Essigsäure hinzu und schüttelt kräftig. Jetzt leitet man in raschem Tempo eine halbe Stunde lang Luft durch die Flüssigkeit und läßt mehrere Stunden, am besten über Nacht, ruhig stehen, wobei sich ein größerer oder geringerer brauner Niederschlag von Kaliumnatriumkobaltinitrit (herrührend von einem Kaliumgehalt des verwendeten Natriumnitrits) ausscheidet und zu Boden setzt. Hierauf hebert man die klare Flüssigkeit ab³⁾ und versetzt die ca. 250 ccm betragende Lösung nach und nach mit 208 ccm 96%igem Alkohol, wodurch das Natriumkobaltinitrit größtenteils ausgefällt wird. Nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag filtriert, trocken gesaugt, dann viermal mit je 25 ccm Alkohol und schließlich zweimal mit je 25 ccm Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Das so erhaltene Salz ist nicht ganz rein, kann aber sehr gut so als Reagens auf Kalium verwendet werden. Besser ist es, das Salz noch zu reinigen. Zu diesem Zweck löst man je 10 g des Salzes in 15 ccm Wasser und fällt mit 34 ccm 96%igem Alkohol, läßt mehrere Stunden stehen, filtriert, wäscht und trocknet wie oben angegeben. Das so erhaltene Salz hält sich im trockenen Zustand unbegrenzt lange, in Lösung soll es sich nach und nach zersetzen; man bereitet daher die Lösung am besten unmittelbar vor dem Gebrauch, und zwar durch Lösen von 1 g des Salzes in 10 ccm Wasser.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sehr groß, auch bei Gegenwart von viel Natrium; so gaben nach Biilmann 0·1 ccm $\frac{1}{10}$ normaler KCl-Lösung + 10 ccm $\frac{2}{1}$ normaler NaCl-Lösung und 4 ccm des rohen Reagens sofort die gelbe Kaliumfällung, während 0·05 ccm $\frac{1}{10}$ normaler KCl-Lösung bei Gegenwart derselben Menge Chlornatrium nach $\frac{1}{2}$ Stunde und 0·025 ccm $\frac{1}{10}$ KCl-Lösung nach 12 Stunden reagierten. Bei Anwendung des gereinigten Salzes lassen sich noch viel kleinere Mengen, z. B. 0·00093 mg Kalium neben

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 20 (1881), S. 390.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 39 (1900), S. 284.

³⁾ Sollte die Flüssigkeit nicht ganz klar sein, so filtriert man sie.

4000 Äquivalenten Natrium, nachweisen; die Reaktion ist also ebenso empfindlich wie die spektralanalytische (vgl. unten). Da Ammoniumsalze auch eine ähnliche Fällung geben, so müssen diese vor der Prüfung auf Kalium durch schwaches Glühen entfernt werden.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Kaliumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme violett. Bei Gegenwart von nur geringen Mengen Natrium wird die violette Kaliumflamme durch die gelbe Natriumflamme völlig verdeckt. Betrachtet man sie aber durch Kobaltglas oder noch besser durch eine verdünnte Lösung von Methylviolett¹⁾, so gelangen nur die rosavioletten Strahlen des Kaliums hindurch, während die gelben Natriumstrahlen völlig absorbiert werden. Kaliumhaltige Silikate geben die Färbung nach Betupfen mit Flußsäure.

Flammenspektrum. Kaliumsalze geben ein charakteristisches Flammenspektrum, bestehend aus den folgenden Doppellinien der Hauptserie des Linienspektrums: im Rot 769·9 $\mu\mu$ und 766·5 $\mu\mu$; im äußeren Violett die schwachen Linien 404·7 und 404·4 und im Ultraviolet 344·7 und 344·6. Bei schwacher Dispersion wird schon die erste der Doppellinien nicht mehr aufgelöst und erscheint dann wie die übrigen Doublets als einzelne Linie. Bei höherer Temperatur (Flamme eines guten Teclubrenners, Sauerstoffgebläse oder Lichtbogen) erscheinen auch schwach die folgenden Linien aus der zweiten Nebenserien, im Gelb 580·2, 578·2; im Grün 534·0 und 495·6 (siehe Spektratafel).

Die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises ist bei reinen Kaliumsalzen sehr groß, wird aber durch Anwesenheit von Natrium erheblich vermindert. Gooch und Hart²⁾ konnten bei einer Spaltweite von 0·18 mm 0·00133 mg Kalium als KCl in 0·02 ccm Wasser nachweisen und bei einer Spaltweite von 0·23 mm, 0·001 mg Kalium noch erkennen. Bei Gegenwart der 100fachen Natriummenge verschwand aber die Kaliumlinie, wenn beide Linien (die des Kaliums und Natriums) im Gesichtsfelde liegen. Durch Abblendung der Natriumlinie lässt sich die Empfindlichkeit der K-Reaktion erheblich steigern.

Natrium Na. At.-Gew. = 23·00.

Ordnungszahl 11; Dichte 0·97; Atomvolumen 23·70 (20° C); Schmelzpunkt 97·5°; Wertigkeit 1; Normalpotential — 2·71.

Vorkommen. Das Natrium findet sich außerordentlich verbreitet in der Natur. Sein wichtigstes Vorkommen ist das Chlor-

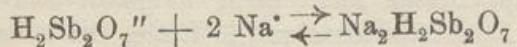
¹⁾ J. Meyer, Helv. Ch. A. VIII, 146 (1925).

²⁾ Zeitschr. f. anal. Ch. 36 (1897), S. 390.

natrium, Kochsalz NaCl, regulär. Es kommt in mächtigen Lagern, oft ganz rein als Steinsalz vor, meistens aber verunreinigt mit Ton, Anhydrit, Gips. Manchmal mit blauer Färbung, herrührend von kolloidal zerteiltem metallischen Natrium. Ferner als Salzsole, wie in Reichenhall, Rheinfelden, Bex, Jaxfeld etc., im Meerwasser und in vielen Salzseen. Außerdem kommt das Natrium vor als Karbonat, als Thermonatriit $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, rhombisch; Natrit (Soda) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$, monoklin; Trona $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3) + 2 \text{H}_2\text{O}$, monoklin; als Natron- oder Chilisalpeter NaNO_3 , hexagonal, rhomboedrisch; Kryolith $[\text{AlF}_6]\text{Na}_3$, monoklin, und in vielen Silikaten, so im Natronfeldspat (Albit) $6 \text{SiO}_2(\text{AlO}_2)_3\text{Na}_2$, triklin etc.; Tinkal $(\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O})$ (Borax), monoklin.

Reaktionen auf nassen Wege.

1. Kaliumpyrostibiat¹⁾ ($\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) erzeugt in neutraler oder schwach alkalischer Lösung allmählich eine schwere, weiße, kristallinische Fällung, die rascher eintritt beim Kratzen der Gefäßwände mit einem Glasstab:



Saure Lösungen dürfen nicht verwendet werden, weil sonst eine amorphe Fällung von Antimonsäure entstehen würde:



Ebenso dürfen außer Alkalien keine anderen Metalle zugegen sein, da diese ebenfalls Fällungen (meist amorph) geben.

2. Uranylacetat²⁾ $\text{UO}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$. Versetzt man eine nahezu gesättigte Lösung von Uranylacetat in verdünnter Essigsäure mit einem Tropfen einer nicht zu verdünnten Natriumlösung, so fällt Uranyl-Natriumacetat in gelben, scharf ausgebildeten Tetraedern. Gegenwart von Kalium macht die Reaktion unsicher. Durch Platinchlorwasserstoffsäure wird die Reaktion nach Streng gehindert.

Wird das obige Reagens gleichzeitig auch mit Magnesiumacetat nahezu gesättigt, und mit einem Tropfen Natriumsalz versetzt, so bilden sich beinahe farblose rhomboedrische Kristalle von der Formel $\text{NaMg}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9]$, die besonders charakteristisch sind. Daneben treten auch tetraedrische, dodekaedrische und rhombische Formen auf. Die beiden erwähnten Fällungen eignen sich speziell zum mikrochemischen Nachweis des Natriums.

¹⁾ Für die Bereitung der Kaliumpyrostibiatlösung vgl. Antimon.

²⁾ Ber. 18 Ref., 84 (1885); Behrens, Z. anal. Ch. 30, 135 (1891). — Schoorl, Z. anal. Ch. 48, 604 (1909).

3. Weinsäure und Platinichlorwasserstoffsäure erzeugen keine Fällungen, weil die entsprechenden Salze in Wasser leicht löslich sind. Das Natriumchloroplatinat ist orange gefärbt und leicht löslich in 80%igem und absolutem Alkohol (Unterschied von Kalium), es kristallisiert triklin aus der konzentrierten wässrigen Lösung.

Natriumperoxyd Na_2O_2 .

Diese Substanz, welche wegen ihrer energisch oxydierenden Eigenschaften Handelsartikel geworden ist, erhält man durch Verbrennen von trockenem Natrium an der Luft als schweres, gelbliches Pulver, welches folgende charakteristische Reaktionen gibt:

Verhalten zu Wasser. Übergießt man die Substanz im Reagenzglas mit wenig Wasser, so tritt unter starker Erwärmung und Zischen lebhafte Sauerstoffentwicklung auf (ein glimmendes Holzspänen entzündet sich).¹⁾ Wasser zersetzt das Natriumperoxyd nach der Gleichung:



Durch die Reaktionswärme zerfällt stets ein Teil des Wasserstoffperoxyds in Wasser und Sauerstoff.

Vermeidet man die Erwärmung, indem man das Natriumperoxyd in kleinen Portionen in eiskaltes Wasser wirft, so löst es sich fast ohne Sauerstoffentwicklung zu einer klaren, stark alkalischen Flüssigkeit, die alle Reaktionen des Wasserstoffperoxyds gibt.

Stellt man Natriumperoxyd auf ein Uhrglas unter eine Glocke und daneben ein Schälchen mit Wasser, so geht das Natriumperoxyd nach 12ständigem Stehen in rein weißes Hydrat ($\text{Na}_2\text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$)²⁾ über, das sich ohne Sauerstoffentwicklung in Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst.

Reaktionen des Wasserstoffperoxyds.

Wasserstoffperoxyd ist in alkalischer Lösung wenig haltbar; es findet schon in der Kälte Zersetzung statt, erkennbar an der Entwicklung von Sauerstoff. Durch Kochen der Lösung findet die Zersetzung in wenigen Minuten statt. In saurer Lösung ist das Wasserstoffperoxyd viel haltbarer; sogar nach stundenlangem Kochen lässt sich immer noch Wasserstoffperoxyd nachweisen, allmählich aber wird es vollständig zersetzt. Will man daher Wasserstoffperoxyd

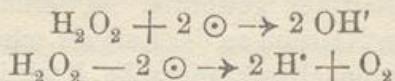
¹⁾ Hierbei können Explosionen auftreten, weil das Handelsprodukt manchmal metallisches Natrium enthält, welches mit dem Wasser Wasserstoff entwickelt. (Privatmitteilung von E. Constam.)

²⁾ Das Oktohydrat geht beim Stehen über Schwefelsäure in $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ über.

zerstören, so macht man die Lösung alkalisch und erhitzt einige Minuten zum Sieden.

Sehr typisch ist die katalytische Zersetzung, welche durch kolloidal zerteilte Edelmetalle noch bei den extremsten Verdünnungen hervorgerufen wird.¹⁾ Bredig beobachtete optimale Wirkung mit Platinsol in einer 1/32-n NaOH enthaltenen Superoxydlösung.

Wasserstoffsuperoxyd kann leicht zwei Elektronen aufnehmen (oxydierende Wirkung) oder abgeben (reduzierende Wirkung) im Sinne der folgenden beiden Gleichungen:

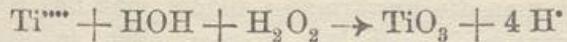


Von manchen Körpern wird es auch unverändert, als Kristallwasserstoffsuperoxyd oder unter Bildung von Peroxyden addiert.

a) Verhalten in saurer Lösung.

Will man die durch Lösen des Natriumperoxyds in Wasser erhaltenen Lösung hiezu verwenden, so muß sie unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert werden.

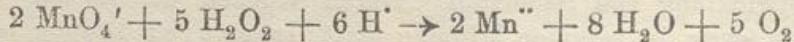
1. **Titansulfat** gibt eine deutliche Gelbfärbung, herrührend von der Bildung eines Titanperoxyds von saurem Charakter.



Das zu dieser sehr empfindlichen Reaktion dienende Titansulfat bereitet man sich durch Schmelzen von 1 Teil des käuflichen Titandioxyds mit 15—20 Teilen Kaliumpyrosulfat und Lösen der Schmelze, nach dem Erkalten, in kalter verdünnter Schwefelsäure.

2. **Chromsäure.** Schüttelt man die saure Wasserstoffperoxydlösung mit alkoholfreiem Äther, fügt dann eine Spur einer Kaliumdichromatlösung hinzu und schüttelt wieder, so färbt sich die oben schwimmende ätherische Lösung prächtig blau, infolge der Bildung von Perchromsäure. $\frac{1}{10}$ mg Wasserstoffperoxyd lässt sich mit dieser Reaktion nach Al. Lehner eben noch nachweisen.²⁾

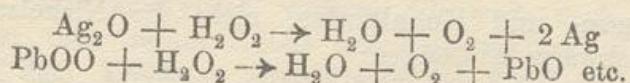
3. **Permangansäure** in saurer Lösung wird unter Sauerstoffentwicklung entfärbt:



¹⁾ Bredig, Anorg. Fermente (1899); Z. phys. Ch., 1899 und 1901; Paal und Amberger, Ber. 40, 2201 (1907).

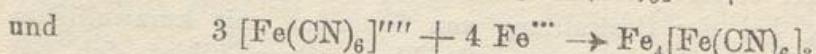
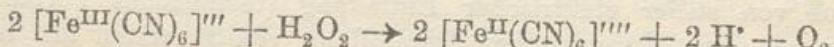
²⁾ Bei der Prüfung auf Wasserstoffperoxyd muss man stets einen blinden Versuch mit dem Äther und der Chromsäure allein ausführen, weil ersterer häufig für sich die Wasserstoffperoxydreaktion gibt. Äther, der einige Zeit an der Luft gestanden hat, enthält stets geringe Mengen Äthylperoxyd ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$), das sich Chromsäure gegenüber wie Wasserstoffperoxyd verhält. Berthelot (Bull. 36, 5, 72). Um Äther von dieser Verbindung zu befreien, lässt man ihn über Nacht über Natrium stehen und destilliert ihn dann ab.

Ähnlich wie die Permangansäure werden viele andere Peroxyde und Oxyde unter Sauerstoffentwicklung durch Wasserstoffperoxyd reduziert, so z. B. Ag_2O , Pb_3O_4 , PbO_2 , MnO_2 usw.:



Durch feinverteiltes metallisches Silber, Gold und Platin wird das Wasserstoffperoxyd leicht in der Kälte vollständig zersetzt.

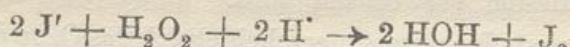
4. Ferricyankalium und Ferrichlorid. Versetzt man eine möglichst neutrale Lösung von sehr verdünntem Ferrichlorid mit einer Spur Ferricyankalium, so daß die Lösung deutlich gelb erscheint, und fügt hierauf eine fast neutrale Wasserstoffperoxydlösung hinzu, so färbt sich die Lösung bald grün und scheidet nach einigem Stehen Berlinerblau ab. Es wird hiebei das Ferricyankalium zu Ferrocyanikalium reduziert, das mit dem Ferrichlorid Berlinerblau erzeugt:



Nach Schönbein (J. f. pr. Ch., 79, S. 67, 1860) lassen sich nach dieser Methode die allergeringsten Spuren von Wasserstoffperoxyd nachweisen ($\frac{2}{100}$ mg H_2O_2 pro Liter).

Da aber Ferricyankalium durch viele andere Substanzen (SnCl_2 , SO_2 usw.) zu Ferrocyanikalium reduziert wird, so kann die Reaktion leicht zu Irrtümern führen.

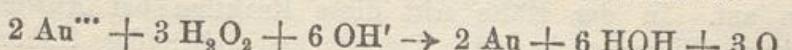
5. Jodkaliumstärke. Versetzt man eine saure Jodkaliumstärke-Lösung mit Wasserstoffperoxyd, so tritt sofort Blaufärbung ein:



Mittels dieser Reaktion lassen sich $\frac{5}{100}$ mg H_2O_2 pro Liter nachweisen. Auf verdünnte neutrale Jodkaliumlösung wirkt neutrales H_2O_2 sehr langsam ein, dagegen sehr rasch bei Gegenwart von FeSO_4 , das katalytisch wirkt.¹⁾

b) Verhalten in alkalischer Lösung.

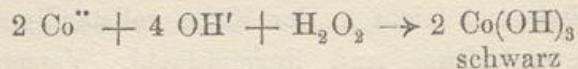
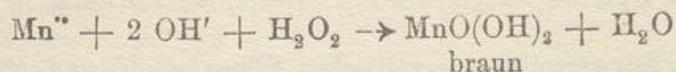
1. Goldchlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffentwicklung zu Metall reduziert. Dasselbe scheidet sich meistens in Form eines sehr fein zerteilten, im auffallenden Lichte braun, im durchgehenden Lichte grünblau erscheinenden Pulvers ab:



¹⁾ Manchot u. Wilhelm, B. 34, 2479 (1901).

Bei Anwendung von sehr verdünnter Goldlösung scheidet sich das Gold bisweilen als zusammenhängendes goldgelbes Häutchen an der Wandung des Reagenzglases ab.

2. Mangan- und Kobaltsalze, nicht die Nickelsalze, geben braune bis schwarze Fällungen:



Hypochlorite geben mit Mangan- und Kobaltsalzen dieselben Reaktionen wie das Wasserstoffperoxyd, nicht aber mit Goldchlorid.

Ozon = O_3 .

Ozon entsteht reichlich aus trockenem Sauerstoff unter dem Einfluß von stiller elektrischer Entladung (technisches Verfahren), ferner bei der elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff mit hoher Stromdichte, bei der Bestrahlung von Sauerstoff mit kurzwelligem Licht und der Einwirkung von α -Strahlen. Ozon bildet sich bei langsamen Oxydationen, so bei der langsamen Oxydation von feuchtem Phosphor. Auch bei der chemischen Darstellung des Sauerstoffs kann Ozon in kleiner Menge auftreten, so nach Brunck bei der Zersetzung des Kaliumchlorats in der Hitze.

Ozon ist ein äußerst starkes Oxydationsmittel (E_H von: $\text{O}_3 + 2 \text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ist ca. 1.9 Volt), obwohl es mit oxydierbaren Ionen in wässriger Lösung oft nur langsam reagiert. Dem Wasserstoffperoxyd ist es in manchen Reaktionen so ähnlich, daß es leicht mit diesem verwechselt wird.

Vom Wasserstoffperoxyd unterscheidet sich das Ozon dadurch, daß es

1. mit Titansulfat keine Gelbfärbung gibt,
2. aus Goldlösungen kein Gold ausscheidet,
3. aus verdünnter neutraler Kaliumjodidlösung sofort Jod ausscheidet,
4. aus saurer Natriumbromidlösung Brom ausscheidet,
5. blankes metallisches Silber sofort stahlblau färbt,
6. Tetramethyldiaminodiphenylmethan-Papier rotviolett färbt.

Die Empfindlichkeit dieser letzten Reaktion ist eine sehr große, wenn man nach W. Manchot und W. Kampeschulte¹⁾ verfährt. Man erhitzt das Silberblech auf ca. 240° und läßt das Ozon darauf einwirken; sofort treten stahlblaue Flecken mit violetten Rändern auf. In der Kälte tritt diese Reaktion bei Anwendung von reinem Silber nicht ein. Reinigt man aber das Silberblech

¹⁾ B. 40 (1907) S. 2891.

durch Abreiben mit Schmirlgpapier, so tritt die Reaktion in der Kälte schon auf. Es bleiben beim Abreiben des Silberblechs mit dem eisenhaltigen Schmirlg stets Spuren von Eisenoxyd am Bleche haften, die stark katalytisch wirken, wie auch noch viele andere Oxyde. Ätzt man reines Silber mit Salpetersäure an, so reagiert dieses nach dem Trocknen ebenfalls in der Kälte auf Ozon.

Bezüglich der spektroskopischen Prüfung von Luft auf Ozon durch Bestimmung der Absorption der ultravioletten Quecksilberlinie 2536 Å, vgl. R. J. Strutt.¹⁾ Die Löslichkeit von Ozon in Wasser beträgt bei Zimmertemperatur nur 0·98 g pro Liter.²⁾

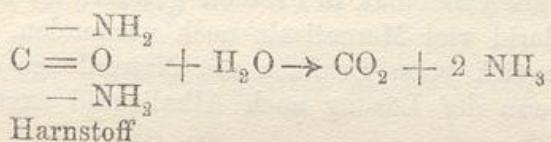
Flammenfärbung des Natriums.

Die Natriumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme monochromatisch gelb. Im Natriumlicht erscheinen daher orange gefärbte Körper, wie z. B. ein Kristall von Alkalibichromat, rein gelb.

Flammenspektrum: Im Gelb sehr lichtstark die erste Doppellinie der Hauptserie des Spektrums 589·6 μμ und 589·0 μμ. Das zweite Doublett bei 3302 liegt bereits im Ultravioletten. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich; der 10⁻⁷ te Teil eines Milligramms Natrium kann noch im Spektrum erkannt werden.

Ammonium = NH₄. Mol.-Gew. = 18·040.

Vorkommen. In kleiner Menge als Karbonat und Nitrit in der Luft; als Chlorammonium (NH₄Cl) findet es sich in den Spalten tätiger Vulkane. Ferner findet sich das Ammoniak in vielen Mineralien, so in Karnallit, Ammoniakalaun, Apophyllit und fast allen kristallinischen Gesteinen in geringer Menge und gelangt durch Auslaugung derselben in Mineralquellen. Bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen: der Eiweißstoffe, des Harnstoffs etc., bilden sich Ammoniumderivate:



ebenso bei der trockenen Destillation vieler stickstoffhaltiger Substanzen, wie Steinkohle, Horn, Haar usw.

Obgleich das Ammonium nur in Form seines Amalgams bekannt ist, so sind wir berechtigt, das Ammonium als Metall auf-

¹⁾ Proc. of the Roy. Soc. 94 A 260 (1918).

²⁾ Weitere physikalische Eigenschaften des Ozons siehe bei E. H. Riesenfeld und G. M. Schwab B. B. 55, 2088 (1922). Über Ozon aus Flammen siehe H. v. Wartenberg, Z. phys. Ch. 110, 285 (1924), E. H. Riesenfeld, ibid., S. 801.

zufassen, einmal, weil die Ammonsalze bei der Elektrolyse in das Kation NH_4^+ und das zugehörige Anion zerfallen, und ferner, weil die Ammoniumsalze denen des Kaliums isomorph sind.

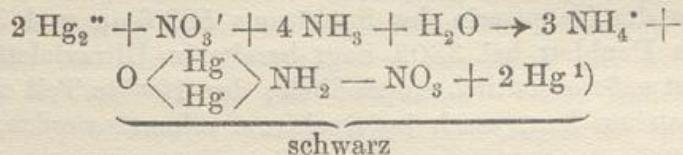
Reaktionen auf nassem Wege.

Die Ammonsalze zeigen in vielen Reaktionen die größte Analogie mit den Kaliumsalzen (vgl. 2 und 3).

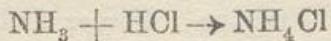
1. Starke Basen (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usw.). Alle Ammoniumverbindungen werden durch Erhitzen mit starken Basen in wässriger Lösung zersetzt unter Entwicklung von Ammoniak



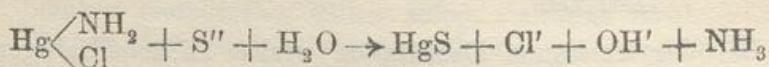
das erkannt werden kann am Geruch und an der Fähigkeit Mercuronitratpapier zu schwärzen,



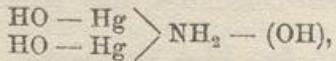
rotes Lackmuspapier zu bläuen und ferner daran, daß es mit Chlorwasserstoff (Glasstab mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet) dichte Nebel von Salmiak gibt:



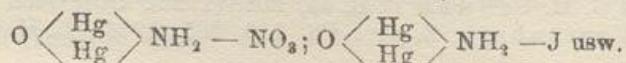
Bemerkung. Einige Amido- und komplexe Ammoniakverbindungen geben unter Umständen beim Erhitzen mit Natronlauge kein oder nur einen Teil des Ammoniaks ab. Erhitzt man z. B. das reine Mercuriamidochlorid mit Natronlauge, so wird ein Teil des Stickstoffes als Ammoniak in Freiheit gesetzt; ist aber neben dem Mercuriamidochlorid viel Mercurisalz noch vorhanden, so wird keine Spur von Ammoniak beim Erhitzen mit Natronlauge entwickelt, dagegen sofort, wenn der Lösung noch Alkalisulfid zugesetzt wird:



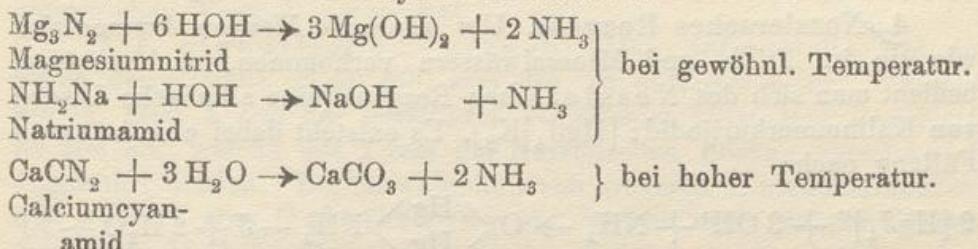
¹⁾ Läßt man NH_3 auf $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ einwirken, so entsteht die Millonsche Base:



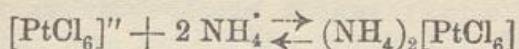
welche durch Behandeln mit Säuren Salze liefert, wie z. B.:



Durch Wasser werden unter Entwicklung von Ammoniak viele Nitride, Metallamide und Cyanamide zersetzt.

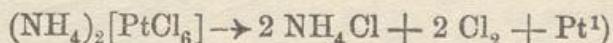


2. Platinchlorwasserstoffsäure gibt eine gelbe, kristallinische Fällung:

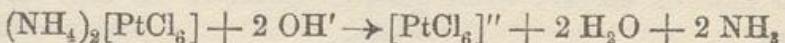


die in konzentrierter Chlorammoniumlösung und Alkohol ganz unlöslich ist. Dieses Salz unterscheidet sich von dem entsprechenden Kaliumsalz

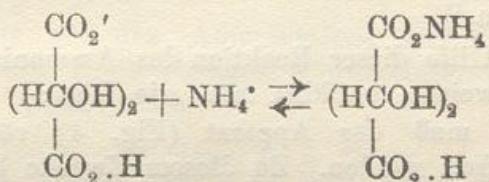
a) durch sein Verhalten beim Glühen; es hinterläßt nur Platin:



b) durch sein Verhalten beim Behandeln mit starken Basen, wobei der Geruch des Ammoniaks auftritt:

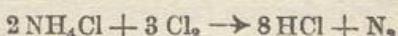


3. Weinsäure oder besser Hydrotartration erzeugt wie beim Kalium eine weiße, kristallinische Fällung von Ammoniumhydrotartrat. Zusatz von Natriumacetat bis zum Umschlagspunkt von Methylorange und Reiben der Gefäßwände begünstigen die Bildung des Niederschlaiges:



Das Ammoniumhydrotartrat ist wie das entsprechende Kaliumsalz löslich in Alkalien und Mineralsäuren. 100 ccm Wasser lösen bei 18° 2·606 g des Salzes. Von dem Kaliumsalz unterscheidet es sich durch sein Verhalten beim Glühen: es hinterbleibt

¹⁾ Hierbei wird das NH_4Cl durch das Chlor teilweise nach der Gleichung:



in Chlorwasserstoff und Stickstoff zersetzt.

nur Kohle, der Rückstand braust mit Salzsäure nicht auf; ferner entwickelt es Ammoniak beim Erhitzen mit Natronlauge.

4. Nessler'sches Reagens. Um minimale Mengen Ammoniaks, wie sie in Trink- und Mineralwässern vorkommen, nachzuweisen, bedient man sich des Nessler'schen Reagens (eine alkalische Lösung von Kaliummerkurijodid: $[HgJ_4]K_2$). Es entsteht dabei eine braune Fällung nach:



von enorm färbender Kraft, so daß die geringsten Spuren von

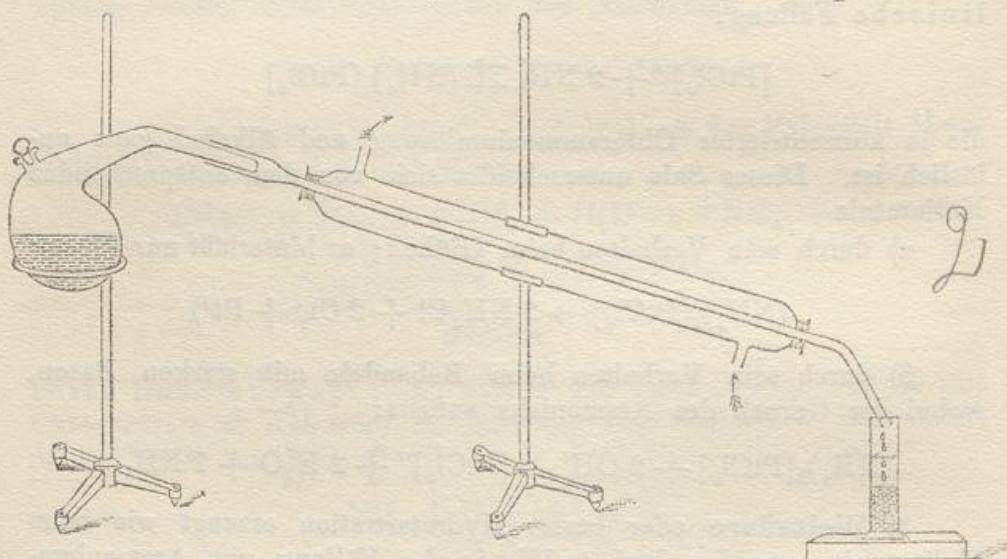


Fig. 4.

Ammoniak durch eine deutliche Gelbfärbung der Flüssigkeit erkannt werden.¹⁾

Um mit Hilfe dieser Reaktion das Ammoniak in einem Trinkwasser nachzuweisen, verfährt man wie folgt:

Zunächst muß der Apparat (Fig. 4) völlig von etwaigem Ammoniak befreit werden. Zu diesem Zwecke bringt man 500 ccm Brunnenwasser in eine Retorte mit aufwärts gebogenem Halse, fügt 1 ccm gesättigter, ausgekochter Sodalösung hinzu und destilliert. (Das Ende des Retortenhalses wird in die Kühlrohre geschoben; man verdichte nicht mit Gummi, da das sich bildende Kondensationswasser vollständig genügt.)

Die Destillation setzt man so lange fort, bis 50 ccm des Destillats, das in kleine 50 ccm-Zylinder von farblosem Glase aufgefangen wird, mit

¹⁾ Ähnliche Reaktionen mit Alkylaminen. Vgl. noch S. 192.

1 ccm der Nesslerschen Lösung versetzt und umgerührt, nach $\frac{1}{4}$ Stunde keine Spur einer Gelbfärbung zeigt. Nun ist der Apparat für den eigentlichen Versuch vorbereitet.

Der eigentliche Versuch. Man entleert die Retorte durch den Tubus, gießt 500 ccm des zu untersuchenden Wassers hinein, setzt 1 ccm der gesättigten Sodalösung hinzu und destilliert 50 ccm ab, welche mit 1 ccm der Nesslerschen Lösung versetzt und umgerührt werden. Bei Anwesenheit von größeren Ammoniakmengen tritt sofort eine Gelbfärbung ein, welche nach einigem Stehen orange wird; bei sehr großen Ammoniakmengen entsteht eine braune Fällung. Sind nur Spuren vorhanden, so wird die Flüssigkeit erst nach einigem Stehen schwach gelb.

Die hierzu zu verwendende Nesslersche Lösung¹⁾ wird wie folgt bereitet: Man löst 6 g Mercurichlorid in 50 ccm ammoniakfreiem Wasser²⁾ von 80° C in einer Porzellanschale, fügt 7·4 g Jodkalium, in 50 ccm Wasser gelöst, hinzu, läßt erkalten, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht dreimal durch Dekantation mit je 20 ccm kalten Wassers, um alles Chlorid möglichst zu entfernen. Nun fügt man 5 g Jodkalium hinzu, wobei auf Zusatz von wenig Wasser das Mercurijodid in Lösung geht. Die so erhaltene Lösung spült man in einen 100 ccm Kolben, fügt 20 g NaOH, in wenig Wasser gelöst, hinzu und verdünnt, nach dem Erkalten der Lösung mit Wasser auf 100 ccm. Hat sich die Flüssigkeit völlig geklärt, so hebt man sie sorgfältig in eine reine Flasche ab und bewahrt im Dunkeln auf.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Ammonsalze beim Erhitzen im Glührohr (kleines Reagenzglas).

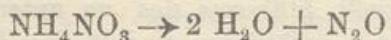
Alle Ammonsalze sind flüchtig, teils mit, teils ohne Zersetzung.

Zersetzung tritt bei den Ammonsalzen mit feuerbeständigen Säuren ein. (Borsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure und Vanadinsäure.)

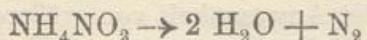
¹⁾ Vgl. L. W. Winkler, C. B. 1899, II, S. 320.

²⁾ Ammoniakfreies Wasser erhält man durch Destillation von gewöhnlichem, destilliertem Wasser oder gutem Brunnenwasser, nach Zusatz von etwas Soda. Das zuerst übergehende Destillat, welches immer Ammoniak enthält, wird so lange beseitigt, bis die Nesslersche Reaktion negativ ausfällt, was eintritt, wenn ungefähr $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Wassers destilliert ist. Was nun übergeht, ist frei von Ammoniak und wird zur Bereitung der Nesslerschen Lösung verwendet. Die Destillation muß aber unterbrochen werden, wenn etwa $\frac{5}{6}$ des anfänglichen Wasserquantums destilliert sind, weil der Rest wiederum Ammoniak enthalten kann. (Zersetzung stickstoffhaltiger, organischer Substanzen, die im Wasser vorkommen können und ihren Stickstoff erst dann als Ammoniak abgeben, wenn die Lauge stärker konzentriert wird.)

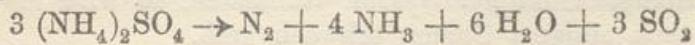
Ohne Zersetzung flüchtig sind allein die Halogenverbindungen; sie geben ein weißes Sublimat. Alle Ammonsalze, welche beim Erhitzen Zersetzung erleiden, spalten Wasser ab; so gibt das Nitrat: Wasser und Stickoxydul:



das Nitrit: Wasser und Stickstoff:

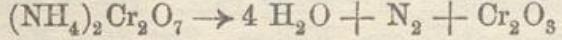
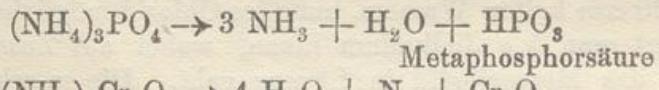


das Sulfat: Wasser, Stickstoff, Ammoniak und Schwefel-dioxyd:



das Oxalat: Wasser, viel Ammoniak, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Dicyan, letzteres erst gegen Ende der Reaktion, am besten durch den Geruch zu erkennen.

In bezug auf Ammonsalze, welche feuerbeständige Säuren enthalten, sei noch das Verhalten des Phosphats und Bichromats erwähnt:

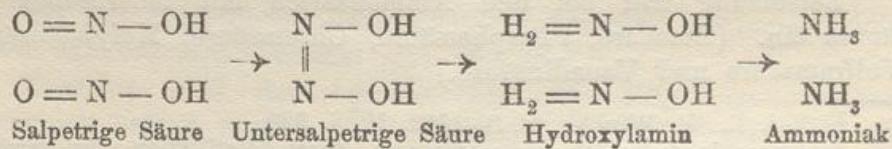


Das Chromoxyd bleibt als voluminöse teeblätterartige Masse zurück. Ammonsalze färben die Flamme nicht sehr charakteristisch; beim Verflüchtigen wird die Flamme grünlich gesäumt.

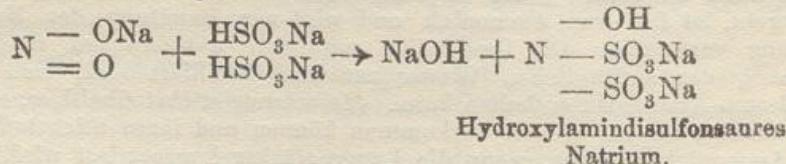
Hydroxylamin $\text{NH}_2(\text{OH})$; Mol.-Gew. = 33.034.

F. P. = 33° ; S. P. = 58° bei 22 mm Druck.

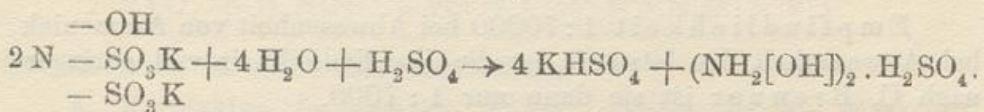
Bildung. Bei der Reduktion der salpetrigen Säure (und Salpetersäure) mit naszierendem Wasserstoff entsteht zunächst untersalpetrige Säure, die bei weiterer Einwirkung des Wasserstoffes in Hydroxylamin und schließlich in Ammoniak übergeht:



Im großen wird das Hydroxylamin nach dem Verfahren von Raschig (B. B. 1888, Ref., S. 116) durch Reduktion des Natriumnitrits mittels Natriumbisulfit dargestellt:



Versetzt man das sehr leicht lösliche Natriumsalz mit KCl, so entsteht das schwer lösliche Kaliumsalz, das sich leicht von der Mutterlauge trennen läßt. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure bei 130° unter Druck entsteht das in monoklinen Säulen kristallisierende Hydroxylaminsulfat:



Durch Behandeln des Sulfats mit Bariumchlorid erhält man das Hydroxylaminchlorhydrat: $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

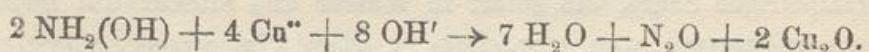
Sowohl das Sulfat als auch das Chlorhydrat sind Handelsartikel. Ersteres ist in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich, letzteres kristallisiert in monoklinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol, namentlich in Methylalkohol, leicht löslich.

Die freie Base ist fest, sehr hygrokopisch, in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich. Die frische Lösung ist geruchlos (Unterschied von Ammoniak), aber nach und nach zerfällt die sehr wenig beständige Base in Wasser, Ammoniak und Stickstoff. Das Hydroxylamin kann nur unter vermindertem Drucke destilliert werden. Schon bei 90° zersetzt es sich unter starker Gasentwicklung und bei etwas höherer Temperatur findet die Zersetzung explosionsartig statt.

Das Hydroxylamin wirkt kräftig reduzierend, und zwar 1-, 2-, oder 3-wertig, je nachdem es zu N_2 , N_2O oder NO oxydiert wird. Es kann auch 2-wertig oxydierend wirken, wobei es zu NH_3 reduziert wird. Dieses verschiedene Verhalten scheint darauf hinzudeuten, daß das Hydroxylamin in zwei tautomeren Formen existiert: NH_2OH und NH_3O , von welchen die zweite in alkalischer Lösung oxydierend wirkt.¹⁾ Durch diese, von der Unsymmetrie des Moleküls herrührende Eigenschaft, ist das Hydroxylamin leicht von Ammoniak zu unterscheiden.

Reaktionen.

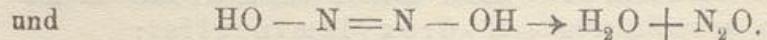
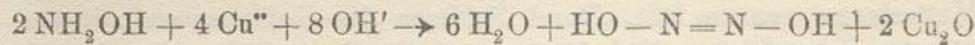
1. Fehlingsche Lösung wird schon in der Kälte, rascher in der Wärme, unter Entwicklung von Stickoxydul und Abscheidung von gelbem Cuprooxyd reduziert:



Da das N_2O das Anhydrid der untersalpetrigen Säure ist, so kann man wohl annehmen, daß das Hydroxylamin auf Kosten des Sauerstoffes des Cuprooxyds zunächst zur unbeständigen untersalpetrigen

¹⁾ L. W. Jones, Am. Soc. 36, 1926 (1914). Ohne weiteres verständlich nach der Octet-Theorie. Vgl. J. A. Cranston, The Structure of Matter, 1925, S. 142.

Säure oxydiert wird, die dann sofort in Wasser und Stickoxydul zerfällt:



Empfindlichkeit 1:70000 bei Abwesenheit von Ammoniak, bei Anwesenheit des letzteren ist die Empfindlichkeit viel geringer; nach C. Brenner ist sie dann nur 1:7000.

2. Mercurichlorid wird nur bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge zu Metall reduziert:

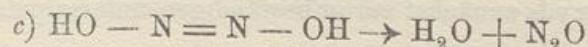
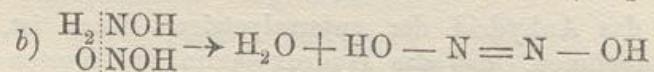


Nach C. Brenner führt man diese Reaktion wie folgt aus.

Man versetzt die auf Hydroxylamin zu prüfende Lösung mit 1 Tropfen 2 n-Natronlauge, berührt hierauf die Wandung des Reagenzglases mit einem mit HgCl_2 -Lösung benetzten Glasstab und schüttelt um. Bei 1:1000000 tritt in der Kälte eine deutliche Graufärbung auf, die am besten wahrgenommen wird, wenn man das Glas gegen einen dunklen Hintergrund hält und das Licht von oben einfallen lässt. Gleichzeitig mit diesem Versuch führe man einen blinden Versuch aus mit der gleichen Menge Natronlauge und HgCl_2 , wobei, wenn nicht zu viel HgCl_2 verwendet wurde, die Lösung vollkommen klar bleibt. Bei Gegenwart von Ammoniak ist die Vergleichslösung infolge der Bildung von Mercuriamidechlorid bläulich trübe; versetzt man sie aber mit Hydroxylamin, so schlägt, bei einer Konzentration von 1:100000, die bläuliche Nuance deutlich in grau um.

3. Alkalinitrite. Übergießt man eine konzentrierte Lösung eines Hydroxylaminsalzes tropfenweise mit einer konzentrierten Alkalinitritlösung,¹⁾ so entwickelt sich Stickoxydul, das insofern mit Sauerstoff verwechselt werden könnte, als ein glimmender Holzspan sich darin entzündet. Von Sauerstoff unterscheidet sich das Gas dadurch, daß es mit Stickoxyd keine braunen Dämpfe (NO_2) gibt.

Bei der Einwirkung des Nitrits auf das Hydroxylaminsalz bilden sich zunächst freies Hydroxylamin und freie salpetrige Säure, die dann aufeinander reagieren unter Bildung der sehr unbeständigen unsersalpetrigen Säure, die sofort in Wasser und Stickoxydul zerfällt:



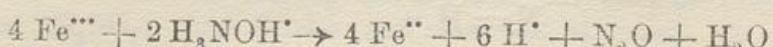
¹⁾ Nicht umgekehrt, weil die Reaktion sich dann zu heftig abspielt.

4. Vanadinsäure. Versetzt man eine saure Lösung eines Alkalivananats mit einem Hydroxylaminsalz, so färbt sich die Lösung blau, indem die Vanadinsäure zu Vanadylsalz, unter Entwicklung von Stickstoff reduziert sind:

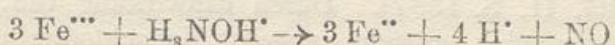


Die Reaktion ist nicht sehr empfindlich.

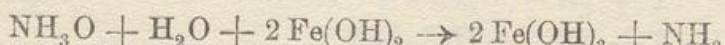
5. Ferrisalze in saurer Lösung werden in der Hitze zu Ferrosalzen reduziert. Ist das Ferrosalz in großem Überschuß vorhanden, so wird das Hydroxylamin glatt zu Stickoxydul reduziert:



Ist aber nur wenig Ferrisalz zugegen, so spielt sich neben dieser Reaktion noch die folgende ab:



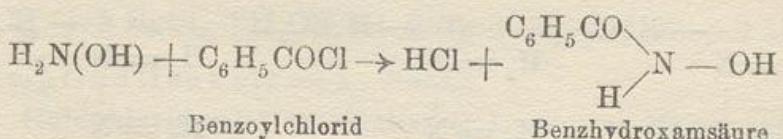
Hier, wie in den vorhergehenden Reaktionen, wirkt das Hydroxylamin reduzierend, Ferrooxyd (also Ferrosalzen in alkalischer Lösung) gegenüber aber wirkt es oxydierend:



6. Platinchlorwasserstoffsäure erzeugt keine Fällung. (Unterschied von Ammoniak.)

7. Bambergers Reaktion.¹⁾ Diese äußerst empfindliche Reaktion wird wie folgt ausgeführt: „Die zu prüfende (meist mineral-saure) Lösung wird mit überschüssigem Natriumacetat und mit einer Spur Benzoylchlorid, das man zweckmäßig mit einem feinen Glasstab einführt, versetzt, bis zum Verschwinden des stechenden Geruches, d. h. etwa 1 Minute schüttelt; darauf setzt man verdünnte Salzsäure und dann einige Tropfen Ferrichloridlösung dazu. Bei Anwesenheit von Hydroxylamin entsteht eine violette Färbung.“

Durch das Benzoylchlorid wird das Hydroxylamin in Benzhydroxamsäure übergeführt, die mit FeCl_3 die charakteristische Färbung gibt:

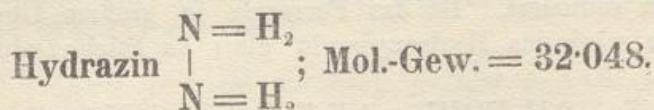


Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sehr groß; es läßt sich leicht, bei Abwesenheit von Ammoniak, nach C. Brenner Hydro-

¹⁾ B. B. 32 (1899) S. 1805.

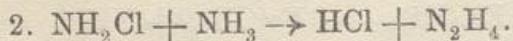
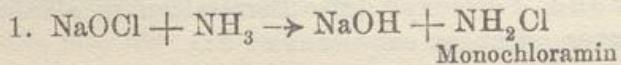
xylamin bei einer Konzentration von 1 : 200000 und, bei Anwesenheit von Ammoniak, bis zu einer Konzentration von 1 : 5000 nachweisen.

Bemerkung. Bei Gegenwart von freiem Ammoniak säuert man mit verdünnter Salzsäure an und verfährt, wie oben angegeben. Da die violette Färbung bei Gegenwart von zu viel Salzsäure gestört wird, empfiehlt C. Brenner, das FeCl_3 zu der essigsauren Lösung zuzusetzen und hierauf tropfenweise Salzsäure, bis die braune Farbe in violett umschlägt.



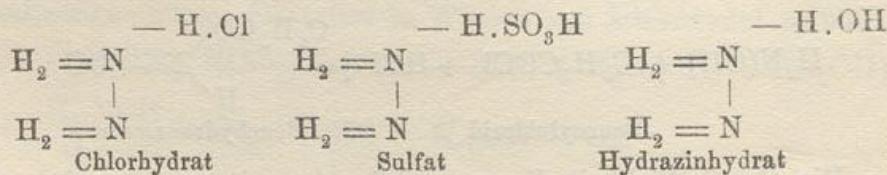
F. P. = 1.4°; S. P. = 113°. Dichte = 1.013.

Darstellung nach Raschig (Ch. Ztg. 31 (1907), S. 926, u. Ch. Centralbl. 1907, II, S. 1387). Durch Einwirkung von Alkalihypochloriten auf Ammoniak entsteht zunächst Monochloramin, das durch weitere Einwirkung von Ammoniak Hydrazin liefert:



Zur Darstellung löst man 100 g NaOH in möglichst wenig Wasser, fügt 600 g Eis hinzu, leitet Chlor bis zur Gewichtszunahme von 71 g ein und verdünnt hierauf zu 1 l. Zu 100 ccm dieser Lösung gießt man eine Mischung von 200 ccm 20%igem Ammoniak und 5—10 ccm einer 10%igen Leimlösung, welche eine vorzeitige Zersetzung verhindert, kocht schnell auf und erhält solange im Sieden, bis der Geruch des Ammoniaks verschwunden ist. Nach dem Erkalten fügt man unter Umrühren konzentrierte H_2SO_4 in großem Überschuß hinzu, wobei nach einigen Minuten das saure Hydrazinsulfat ausfällt.

Das Hydrazin ist im Handel als Chlorhydrat und Sulfat.

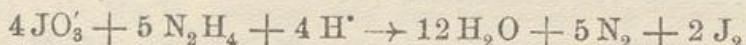


Das freie Hydrazin verbindet sich leicht mit Wasser unter Bildung von Hydrazinhydrat.

Alle diese Körper sind starke Reduktionsmittel; sie geben leicht den Wasserstoff ab und entwickeln Stickstoff (Unterschied von Hydroxylamin).

Reaktionen.

1. Jodate werden in der Kälte langsam, in der Hitze rascher zu Jod, unter Entwicklung von Stickstoff, reduziert:



Nach R. Schwarz gelingt die Reaktion am besten in schwach saurer Lösung.

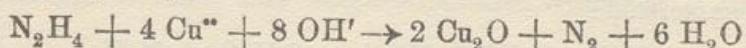
Man versetzt die Lösung des Jodats mit einigen Tropfen verdünnter H_2SO_4 , fügt Stärke und die auf Hydrazin zu prüfende Lösung hinzu und erhitzt bis zu beginnendem Sieden. Bei Anwesenheit von Hydrazin tritt nach dem Erkalten Blaufärbung auf.

Empfindlichkeit = 1 : 100000.

2. Permanganate werden in saurer Lösung entfärbt.

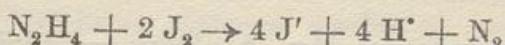
Empfindlichkeit = 1 : 2000000.

3. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze unter Abscheidung von rotem Cuprooxyd reduziert:



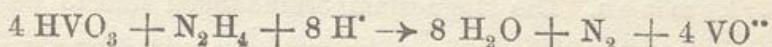
Empfindlichkeit = 1 : 70000.

4. Jodlösungen werden von Hydrazinsalzen bei Gegenwart von NaHCO_3 entfärbt:



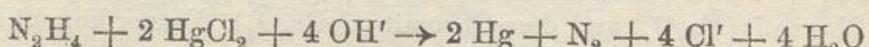
Empfindlichkeit = 1 : 10000000.

5. Vanadinsäure wird in saurer Lösung in der Wärme blau gefärbt:



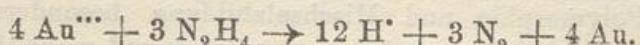
Empfindlichkeit = 1 : 50000—100000.

6. Mercurichlorid wird bei Gegenwart von Natronlauge, nicht aber bei Gegenwart von Natriumacetat allein, zu Metall reduziert:



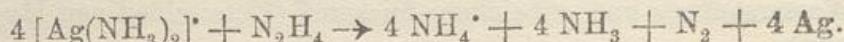
Empfindlichkeit = 1 : 70000.

7. Goldchlorid wird in alkalischer Lösung zu Metall reduziert:



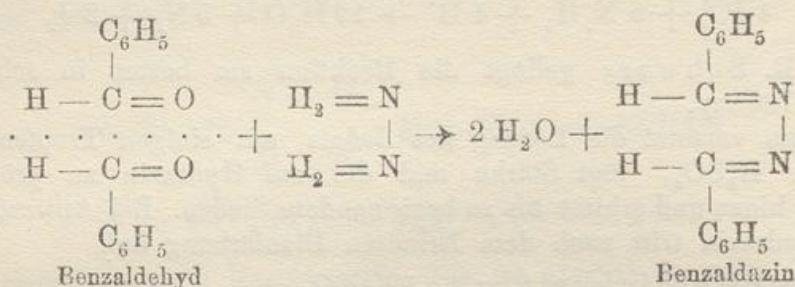
Empfindlichkeit = 1 : 10000000.

8. Ammoniakalische Silberlösung wird zu Metall reduziert:



Empfindlichkeit = 1 : 10000000.

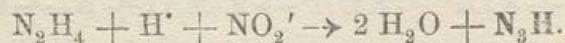
9. Benzaldehyd, erzeugt mit Hydrazinsalzen, am besten bei Gegenwart von ganz wenig verdünnter H_2SO_4 , eine gelbe, kristallinische Fällung von Benzaldazin (F. P. = 93° C):



Dies ist die beste Reaktion zur Identifizierung des Hydrazins (vgl. Curtius u. Jay, Journ. pr. Ch. (2), 39, S. 44).

Empfindlichkeit nach R. Schwarz = 1 : 100000.

10. Salpetrige Säure erzeugt mit Hydrazinsalzen explosiven Stickstoffwasserstoff:



Für die Ausführung dieser sehr gefährlichen Reaktion siehe Stickstoffwasserstoffsäure.

Magnesium Mg. At.-Gew. = 24.32.

Ordnungszahl: 12; Dichte: 1.75; Atomvolum: 13.9; Schmelzpunkt: 651° C; Wertigkeit 2; Normalpotential ca. — 2.7.

Vorkommen. Die Magnesiumverbindungen sind in der Natur sehr verbreitet. Die wichtigsten Magnesiumminerale sind Magnesit (MgCO_3), rhomboedrisch, isomorph dem Calcit; Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; Brucit (Mg(OH)_2), rhomboedrisch; Karnallit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$), rhombisch; Kieserit ($\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), monoklin; Bittersalz ($\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$), rhombisch; Spinell (MgAl_2O_4), regulär, isomorph dem Magnetit (Fe_3O_4) und dem Chromit (FeCr_2O_4). Ferner kommt das Magnesium in zahlreichen Silikaten vor.

Die Magnesiumsilikate bilden Mischkristalle von außerordentlich variabler Zusammensetzung.¹⁾

Durch Polymorphie und Mischsalzbildung besonders mannigfaltig sind die Verhältnisse bei dem rhombisch und monoklin kristal-

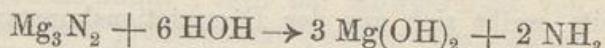
¹⁾ Vgl. J. Jakob, Helv. Chim. A. 3, 669 (1920).

lisierenden Pyroxenen und Amphibolen, denen das Silikat $Mg_2(SiO_4SiO_2)$ zugrunde liegt, worin Mg durch Fe und Ca ersetztbar ist. Hierher gehören auch die Hornblenden. Forsterit Mg_2SiO_4 als Grundsubstanz der Olivine.

Unter den wasserhaltigen Magnesiumsilikaten sind die Serpentine $(SiO_4)_2(Mg, Fe)_3H_2 \cdot H_2O$ am häufigsten. Grammatit $(SiO_4SiO_2)_4Ca_2Mg_5H_2$, ebenso wie der Serpentin oft feinfaserig als Asbest. Talk $(SiO_3)_4H_2Mg_3$, in dichter Form als Speckstein.

Das Chlorophyll, der grüne Pflanzenfarbstoff, enthält organisch gebundenes Magnesium. Bei den Funktionen des tierischen Organismus spielt das Magnesiumion eine wichtige Rolle durch seine regulatorische Wirkung gegenüber den Alkalionen.

Magnesiummetall ist silberweiß. Es zersetzt das Wasser bei Zimmertemperatur unter Bildung des wenig löslichen Hydroxyds $Mg(OH)_2$, welches dem Wasser schwach alkalische Reaktion erteilt. Noch unterhalb der Rotglut verliert das Magnesiumhydroxyd ein Mol Wasser und geht in das Oxyd über. Von etwa 300° verbindet an sich das Metall mit trockenem Stickstoff zu grünlichgelbem Nitrid. Der Luftstickstoff kann auf diese Weise vollständig von den Edelgasen getrennt werden. Das Magnesiumnitrid wird von Wasser leicht zersetzt:

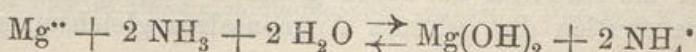


Magnesiumion ist farblos und bildet mit etlichen mehrwertigen Anionen von Säuren mittlerer Stärke schwerlösliche Salze. Seine Salze mit den schwächsten Anionen werden in wässriger Lösung durch Hydrolyse praktisch vollkommen zersetzt, so z. B. das Sulfid. Auch die Salze mit starken Säuren neigen zu hydrolytischer Spaltung. Erhitzt man das Chlorid $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$ auf 106° und höher, so entweichen bedeutende Mengen von HCl , während unlösliches basisches Salz zurückbleibt. Die Neigung zur Hydrolyse geht mit der Tendenz zur Bildung wasserhaltiger Salze parallel.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak. Versetzt man eine neutrale Magnesiumsalzlösung bei Abwesenheit von Ammonsalzen mit Ammoniak, so entsteht eine weiße gallertige Fällung von Magnesiumhydroxyd, die aber keineswegs quantitativ ist. Durch einen großen Überschuß von Ammoniak wird die Fällung zwar reichlicher; sie bleibt aber unvollständig.

Die Fällung nach der Gleichung:



ist reversibel. Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist die Dissoziation des Ammoniaks so weit zurückgedrängt, daß die herrschende OH-Konzentration nicht mehr zur Fällung von Magnesiumhydroxyd ausreicht. In Gegenwart von Ammonsalzen bleibt daher die Magnesiumlösung beim Zusatz des Ammoniaks vollkommen klar, oder es bildet sich beim Eintropfen eine vorübergehende Trübung, die aber beim Umschwenken sofort wieder verschwindet.

Es genügen bereits die nach der obigen Gleichung entstehenden NH_4^+ -Ionen, um die Fällung des Magnesiums unvollständig zu machen.

Dieses Verhalten ist aus dem Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds und der Dissoziation des Ammoniaks ohne weiteres verständlich. Aus dem Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds

$$(\text{Mg}^{++})(\text{OH}')^2 = 1 \cdot 4 \cdot 10^{-11}; (\text{OH}') = \sqrt{\frac{1 \cdot 4 \cdot 10^{-11}}{(\text{Mg}^{++})}} \dots 1)$$

erhalten wir z. B. die OH-Konzentration, die nötig ist, um das Magnesiumion bis auf 10^{-3} Mole pro Liter zu fällen, wie folgt:

$$(\text{OH}') = \sqrt{\frac{1 \cdot 4 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}}} = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \dots 1a)$$

Anderseits ergibt sich aus der Dissoziationskonstanten des Ammoniaks die OH-Konzentration einer ammonsalzhaltigen Lösung zu:

$$1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} = \frac{(\text{NH}_4^*)(\text{OH}')}{(\text{NH}_3)}; (\text{OH}') = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^*)} \dots 2)$$

worin (NH_3) die Konzentration des freien Ammoniaks und (NH_4^*) die Konzentration der Ammoniumionen in der Lösung darstellt.

Um nun das Magnesiumion bis auf 10^{-3} Mole pro Liter als Hydroxyd zu fällen, muß die Ammoniaklösung die durch Gl. 1a ausgedrückte Alkalität der Magnesiumhydroxydlösung $(\text{OH}') = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ erreichen. Aus dem Vergleich mit Gl. 2 folgt dann:

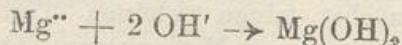
$$1 \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^*)}; \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^*)} = 6 \cdot 7$$

Damit Magnesiumion bis auf 10^{-3} Mol pro Liter gefällt wird, muß das Verhältnis von Ammoniak zu Ammoniumion in der Lösung $(\text{NH}_3):(\text{NH}_4^*) = 6 \cdot 7$ sein. In ganz analoger Weise findet man, daß bei einem Verhältnis von $(\text{NH}_3):(\text{NH}_4^*) = 2$ die Fällung des Magnesiumions bis auf 10^{-2} Mole erfolgt. Da die Ammonsalze der starken Säuren vollständig dissoziiert sind, dürfen wir in erster Näherung (indem wir die Aktivität der Ionen gleich 1 setzen) (NH_4^*) der molaren Konzentration des gelösten Ammonsalzes gleichsetzen.

Die obige Überschlagsrechnung zeigt, daß nur bei einem sehr großen Überschuß von Ammoniak eine weitgehende Fällung von Magnesiumhydroxyd erfolgen kann. Wir können überdies den allgemeinen Schluß ziehen, daß Metallhydroxyde mit einer Löslichkeit in der Gegend von 10^{-4} Mole pro Liter von Ammoniak allein nicht vollständig gefällt werden und in Gegenwart von einer größeren Konzentration von Ammonsalzen überhaupt nicht gefällt werden.

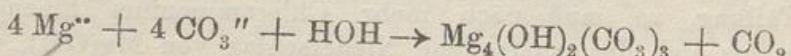
Dieses Verhalten zeigen in der Tat, mit Ausnahme von Beryllium, die zweiwertigen Glieder der Schwefelammoniumgruppe. Im Gegensatz dazu werden die folgenden dreiwertigen Ionen dieser Gruppe Fe^{+++} , Al^{+++} und Cr^{+++} und die seltenen Erden von Ammoniak auch in Gegenwart von Ammonsalzen praktisch vollständig als Hydroxyde gefällt.

2. Bariumhydroxyd und die Alkalihydroxyde fallen in Abwesenheit von Ammoniumionen quantitativ:

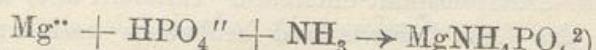


Man darf die Fällung als quantitativ betrachten, wenn die Lösung 0·01-n alkalisch gemacht wird (Indikator Nitramin: deutlich orange braun).

3. Ammonkarbonat¹⁾ fällt bei Abwesenheit von Ammonsalzen stets basisches Salz, meistens nur beim Erwärmen oder nach längerem Stehen. Die Zusammensetzung des ausfallenden Salzes schwankt mit der Temperatur und der Konzentration der Lösung; oft erhält man folgendes Salz:



4. Natriumphosphat, das eigentliche Reagens auf Magnesium, erzeugt in chlorammoniumhaltigen Lösungen, bei Gegenwart von Ammoniak, eine weiße, kristallinische (rhombisch, hemimorph) Fällung von Magnesiumammoniumphosphat: 5



Reiben der Gefäßwände beschleunigt das Entstehen des Niederschlages. Aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag oft erst nach längerem Stehen ab.

¹⁾ Verwendet man zu dieser Reaktion eine Lösung des käuflichen Ammonkarbonats (vgl. S. 88), so erhält man nicht den amorphen basischen Niederschlag, sondern einen kristallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{MgCO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Nur bei Gegenwart von Ammoniak entsteht das basische Salz (vgl. Fichter und Osterwalder, Z. f. analyt. Ch. 1916, S. 389).

²⁾ Das Magnesiumammoniumphosphat enthält 6 Moleküle Kristallwasser.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Magnesiumverbindungen werden beim Glühen an der Luft mehr oder weniger verändert, unter Hinterlassung von Oxyd oder von basischem, unlöslichem Salz. Versetzt man aber irgend eine Magnesiumverbindung mit Soda und erhitzt vor dem Lötrohr auf der Kohle, so bleibt weißes, stark leuchtendes Magnesiumoxyd zurück. Dasselbe Verhalten zeigen Calcium-, Strontium- und Aluminiumverbindungen. V

Die Magnesiumsalze sind nicht flüchtig, sie färben daher die Flamme nicht und geben kein Flammenspektrum, wohl aber ein charakteristisches Funkenspektrum.

Nachweis der Alkalien neben Magnesium und Trennung von letzterem.

Es seien diese Metalle in Form ihrer Chloride vorhanden.

Man prüft zunächst einen kleinen Teil der Substanz auf Ammonium, durch Erhitzen mit Natronlauge. Der Rest der Substanz wird zur Prüfung auf Magnesium, Kalium und Natrium verwendet. Man teilt ihn in zwei Teile und prüft den einen Teil auf Magnesium, den anderen auf Kalium und Natrium.

Zur Prüfung auf Magnesium löst man die Substanz in möglichst wenig Wasser, oder wenn eine Lösung vorlag, so verdampft man zur Trockene und löst dann in wenig Wasser, fügt, falls die Prüfung auf Ammoniumverbindungen negativ ausfiel, etwas Chlorammonium hinzu und hierauf Ammoniak. Entsteht jetzt schon eine Fällung, so muß noch mehr Chlorammonium hinzugesetzt werden, bis sich der entstandene Niederschlag von $Mg(OH)_2$ wieder löst. Nun setzt man Natriumphosphatlösung hinzu und reibt die Gefäßwände mit einem Glasstäbe. Bei Anwesenheit von Magnesiummengen bis zu einigen Zehntel Milligramm pro 100 ccm Lösung, wird nach 2—3 Minuten sicher eine Fällung von kristallinem Magnesiumammoniumphosphat entstehen. Entsteht aber keine Fällung, so stelle man das Glas beiseite und beobachte nach zwölfständigem Stehen, ob sich nicht am Boden und an der Gefäßwandung kleine Kristalle abgesetzt haben, am besten zu sehen nach Ausgießen der Flüssigkeit. Entstehen Kristalle, so sind Spuren von Magnesium vorhanden.¹⁾

Prüfung auf Kalium und Natrium.

Zunächst muß die Lösung von Magnesium befreit werden, und da meistens Ammonsalze zugegen sind, so verdampft man zur

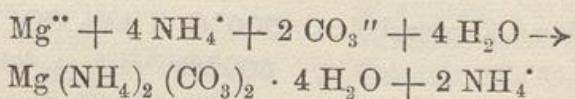
¹⁾ Für eine weitere Trennung vgl. Z. f. angew. Ch. 1915 (Ref.), S. 589.

Trockene und verjagt die Amonsalze durch gelindes Glühen (die Schale darf nicht rotglühend werden), um keinen Verlust an Alkalien zu erleiden. Der Glührückstand wird mit wenig Wasser versetzt (es ist nicht nötig, daß hiebei eine klare Lösung entstehe; bei Anwesenheit von Magnesium bleibt meistens basisches Magnesiumsalz ungelöst) und Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion hinzugefügt; dann kocht man und filtriert das entstandene Magnesiumhydroxyd ab. Diese Operation muß in einer Platin- oder guten Porzellanschale, nie im Glasgefäß vorgenommen werden, weil leicht Alkali vom Glas aufgenommen wird. Das Filtrat, das nun frei von Magnesium ist, säuert man sorgfältig mit Salzsäure an, befreit von überschüssigem Baryt durch Fällen mit Ammonkarbonat und Ammoniak bei Siedetemperatur, filtriert das kristallinisch gewordene Bariumkarbonat, verdampft das Filtrat zur Trockene, verjagt die Ammonsalze, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser und überzeugt sich, durch einen abermaligen Zusatz von einigen Tropfen Ammonkarbonat und Ammoniak, ob die Fällung der Bariumsalze vollständig war, filtriert, verjagt von neuem die Ammonsalze, löst in möglichst wenig Wasser, filtriert von ausgeschiedener Kohle (herführend von einem geringen Gehalt des Ammoniaks an Pyridinbasen, die beim Glühen verkohlen) ab und prüft einen kleinen Teil der Lösung auf einem Uhrglas mittels Platinichlorwasserstoffsäure auf Kalium: ein gelber, kristallinischer Niederschlag zeigt Kalium an. Den größeren Teil der Lösung benützt man zur Prüfung auf Natrium mittels der Flammenreaktion und des Kaliumpyrostibats: Ein weißer kristallinischer Niederschlag zeigt Natrium an (vgl. S. 64).

Die Schaffgottsche Methode¹⁾

modifiziert von F. A. Gooch und E. A. Eddy²⁾.

Die Methode beruht darauf, daß Magnesiumsalze durch eine konzentrierte ammonikalische Ammonkarbonatlösung und Alkohol quantitativ als Magnesiumammoniumkarbonat gefällt werden:



Reagens. 180 ccm konzentriertes Ammoniak + 800 ccm Wasser + 900 ccm absoluten Alkohol sättigt man mit Ammonkarbonat.

Ausführung der Trennung. Man versetzt die möglichst konzentrierte, ammonsalzfreie Lösung mit dem gleichen Volumen ab-

¹⁾ Ann. Phys. 194 (1858), S. 482.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. (1908), S. 427.

soluten Alkohols und hierauf mit dem gleichen Volumen der alkoholischen Schaffgott'schen Lösung, lässt 2—3 Stunden stehen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockene verdampft, die Ammonsalze durch schwaches Glühen vertrieben und der Rückstand wie oben angegeben, auf Kalium und Natrium geprüft.

IV. Gruppe, oder Gruppe alkalischer Erden.

Calcium, — Strontium, — Barium.

Allgemeine charakteristische Eigenschaften.

Die alkalischen Erden bilden Oxyde von der Form RO ; sie nehmen aber noch weiter Sauerstoff auf bis zur Bildung von Superoxyden von der Form RO_2 , aus welchen Wasserstoffsperoxyd durch Säuren freigesetzt wird



Das Wasser wird von den alkalischen Erden schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch zersetzt; es handelt sich also um sehr unedle Metalle. Die Ionen der Erdalkalien besitzen die Elektronenanordnung von Edelgasen und bilden dementsprechend keine komplexen Salze (vgl. S. 27). Ihre Affinität zum Sauerstoff nimmt vom Calcium zum Barium erheblich zu. Im selben Sinne steigt auch die Hitzebeständigkeit der Karbonate und Hydroxyde. Die Löslichkeit der Hydroxyde sehen wir vom Calcium zum Barium beträchtlich ansteigen, im selben Sinne wie das Atomvolumen. Über diese Eigenschaft und die Löslichkeit von einigen der wichtigsten Fällungen der Erdalkalien orientieren die folgenden beiden Tabellen.

Hitzebeständigkeit der Karbonate und Hydroxyde.

MgCO_3	Beginn d. Zersetzung bei ca.	300°C	1 Atm. CO_2 bei ca.	450°C
CaCO_3	" "	" "	600°C ,	" " " " 900°C
SrCO_3	" "	" "	900°C ,	" " " " 1150°C
BaCO_3	" "	" "	1050°C ,	" " " " 1350°C
Mg(OH)_2	" "	" "	50°C ,	" " " " 200°C
Ca(OH)_2	" "	" "	350°C ,	" " " " 550°C
Sr(OH)_2	" "	" "	450°C ,	" " " " 800°C
Ba(OH)_2	" "	" "	650°C ,	" " " " 1000°C