

STAPF/ROSSA

TEIL 2

CHEMISCHE SCHULVERSUCHE



HELMUT STAPF

Chemische Schulversuche

EINE ANLEITUNG FÜR DEN LEHRER

TEIL 2 · METALLE

BEARBEITET

VON PROF. DR. EBERHARD ROSSA



VOLK UND WISSEN VOLKSEIGENER VERLAG BERLIN

1972

**Völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage des Buches
„Chemische Versuche im Unterricht, Teil 2“**

Vierte, unveränderte Auflage

der Ausgabe 1962

Lizenz Nr. 203 · 1000/71 (UN) · ES 10 C

Redaktionelle Bearbeitung: Klaus Theuser

Einband: Günther Klaus

Typographie: Atelier Volk und Wissen

Zeichnungen: Heinrich Linkwitz

Satz: C. G. Röder, Leipzig (III/18/2)

Druck: Ofözin Andersen Nexö, Leipzig, Betriebsteil Hildburghausen (V 9 1 942)

Redaktionsschluß: 20. September 1971

Bestell-Nr. 03 21 23-4 · Preis 5,10

INHALT

Vorwort	7	Eigenschaften des Aluminiums	86
		Aluminiumverbindungen	95
1. KAPITEL			
Alkalimetalle			
Lithium, Natrium, Kalium	8		
Darstellung der Alkalimetalle	9		
Nachweis der Alkalimetalle	12		
Eigenschaften der Alkalimetalle	22		
Alkalimetallhydroxide	23		
Alkalimetallperoxide	40		
Alkalimetallsalze	43		
Chloride	43		
Natriumsulfat	45		
Natriumhydrogencarbonat	46		
2. KAPITEL			
Erdalkalimetalle			
Magnesium	49		
Darstellung von Magnesium	49		
Nachweis von Magnesium	52		
Eigenschaften des Magnesiums	54		
Kalzium	56		
Nachweis von Kalzium	56		
Eigenschaften des Kalziums	57		
Kalziumverbindungen	59		
Wasserhärte	67		
Strontium und Barium	77		
Nachweis von Strontium und Barium	77		
Bariumverbindungen	79		
Gruppencharakter der Erdalkalimetalle	81		
3. KAPITEL			
Erdmetalle			
Aluminium als Vertreter der Erdmetalle	83		
Nachweis von Aluminium	83		
		4. KAPITEL	
		Kupfer, Silber, Gold	
		Kupfer	97
		Darstellung von Kupfer	97
		Nachweis von Kupfer	98
		Eigenschaften des Kupfers	102
		Elektrolytische Versuche mit Kupfer und	
		Kupfersalzlösungen	103
		Kupferverbindungen	108
		Spannungsreihe und Korrosion	111
		Spannungsreihe	111
		Korrosion	117
		Silber	120
		Nachweis von Silber	120
		Chemie der Fotografie	127
		Die fotografische Schicht	127
		Das Belichten	128
		Das Entwickeln	129
		Das Fixieren	133
		Gold	136
		5. KAPITEL	
		Zink, Kadmium, Quecksilber	
		Zink	138
		Darstellung von Zink	138
		Nachweis von Zink	140
		Eigenschaften des Zinks	142
		Zinkverbindungen	146
		Kadmium	146
		Nachweis von Kadmium	146
		Kadmiumverbindungen	148
		Quecksilber	149
		Nachweis von Quecksilber	151

Eigenschaften des Quecksilbers	153
Quecksilberverbindungen	154

6. KAPITEL

Chrom und Mangan

Chrom	159
Nachweis von Chrom	159
Chrom(II)- und Chrom(III)-verbindungen	162
Mangan	170
Nachweis von Mangan	170

7. KAPITEL

Eisen, Kobalt, Nickel

Eisen	175
Darstellung von Eisen	175
Nachweis von Eisen	178
Eisen(II)- und Eisen(III)-verbindungen	186
Kobalt	194
Nachweis von Kobalt	194
Kobaltverbindungen	199
Nickel	201
Nachweis von Nickel	201

8. KAPITEL

Zinn und Blei

Zinn	206
Darstellung von Zinn	206
Nachweis von Zinn	207
Eigenschaften des Zinns	212
Zinnverbindungen	214

Blei	216
Darstellung von Blei	216
Nachweis von Blei	217
Eigenschaften des Bleis	222
Bleiverbindungen	222

9. KAPITEL

Quantitative Analyse

Die Volumetrie (Maßanalyse)	229
Meßgeräte	230
Reinigung der Meßgeräte	233
Normallösungen	234
Azidimetrische Titrationsen	236
Oxydimetrische Titrationsen-Manganometrie	241
Oxydimetrische Titrationsen-Konduktometrie	243
Die Gravimetrie (Gewichtsanalyse)	245
Einige wichtige Arbeitstechniken der gravimetrischen Analyse	245
Das Wägen	245
Das Eindampfen	247
Das Fällern	248
Das Filtrieren	248
Das Waschen des Niederschlages	250
Das Trocknen, Glühern, Veraschen	251
Berechnung der Ergebnisse der Gravimetrie	251
Gravimetrische Bestimmungen	252
Sach- und Namenregister	255

VORWORT

In den 2. Teil der „Chemischen Schulversuche“ wurde ebenfalls eine Anzahl neuer Versuche aufgenommen. Genannt seien hier die Experimente zur Spannungsreihe und zur Korrosion sowie zur Wirkung von Ionenaustauschern. Damit werden insbesondere die Forderungen des Lehrplanes für die Erweiterte Oberschule berücksichtigt.

Erstmalig erscheinen auch Versuche, die wichtige chemisch-technische Prozesse veranschaulichen sollen, beispielsweise das Verfahren zur elektrolytischen Oxydation von Metallen, den Hochofenprozeß und andere. Dabei wurde das Wesen des betreffenden Vorganges in den Vordergrund gerückt, auf Einzelheiten wurde bewußt verzichtet. Als bedeutendste Veränderung gegenüber der alten Auflage ist ein Kapitel zur *quantitativen Analyse* aufgenommen worden. Hier sind vor allem die Arbeitstechniken der Volumetrie und Gravimetrie beschrieben.

Die Volumetrie gehört zum Stoff des Chemieunterrichts der Erweiterten Oberschule und wird künftig sicher auch in der zehnklassigen allgemeinbildenden polytechnischen Oberschule einen breiten Raum einnehmen. Mit den angeführten Arbeitstechniken wird es dem Lehrer möglich sein, nicht nur die Bedeutung dieses wichtigen Teils der quantitativen Analyse für die Überwachung verschiedenster Produktionsprozesse zu zeigen, sondern auch die Schüler zum wissenschaftlich-exakten Arbeiten zu erziehen. Außerdem enthält dieses Kapitel einige Anleitungen für gravimetrische Bestimmungen. Damit soll erreicht werden, daß diese Meßmethode in der außerunterrichtlichen Arbeit mehr gepflegt wird.

Viele Überschneidungen mit dem 1. Teil der „Chemischen Schulversuche“ wurden bei der Bearbeitung beseitigt, so daß trotz der Aufnahme einer ganzen Reihe neuer Versuche der Umfang nicht wesentlich zugenommen hat und das gesamte Werk übersichtlicher geworden ist. Es ist ratsam, daß der Lehrer sich bei der Behandlung eines Stoffgebietes an Hand der Sachregister des 1. und des 3. Teiles der „Chemischen Schulversuche“ über weitere Experimente orientiert, die sich auf Grund der beibehaltenen Gliederung des Gesamtwerkes in „Metalle“, „Nichtmetalle“ und „Organische Chemie“ nicht im vorliegenden Band finden. Hinweise auf solche Versuche sind im Text, ebenso wie im 1. und 3. Teil des Werkes, nicht mehr enthalten.

Die Erläuterungen zu den einzelnen Versuchen wurden, soweit dies notwendig war, nach dem neuesten Stand von Wissenschaft und Technik überarbeitet.

Wir hoffen, daß dieses Werk auch in der neuen Auflage ein guter Ratgeber für den Chemielehrer sein wird.

Alkalimetalle

Lithium, Natrium, Kalium



Vorsicht beim Arbeiten mit Natrium und besonders mit Kalium! Sämtliche Versuche mit diesen Metallen sind Lehrdemonstrationsversuche. Man bewahrt Natrium und Kalium unter Petroleum oder besser unter Paraffinöl auf. Vor dem Versuch sind die matten Krusten der Metalle abzuschneiden und die Petroleum- oder Paraffinspuren sorgfältig durch Abtupfen mit Filtrierpapier zu entfernen. Um Natrium ganz frei von Petroleumspuren zu erhalten, spüle man eine geringe Menge (1 g) mehrmals mit Methylbenzol (Toluol) und erhitze es in dieser Flüssigkeit unter Einhaltung der notwendigen Vorsichtsmaßnahmen (Schutzbrille, Brennbarkeit der Methylbenzoldämpfe beachten!) bis es schmilzt. Mit mehr oder weniger heftigem Schütteln kann man die Natriumschmelze, die sich am Boden des Reagenzglases befindet, in Kügelchen beliebiger Größe zerteilen. Man gieße das Methylbenzol vorsichtig ab und spüle mehrmals mit Leichtbenzin nach. Dieses gieße man ebenfalls ab, entferne den Rest durch Abtupfen mit Filtrierpapier und durch Verdampfen.

Es ist streng darauf zu achten, daß die Metalle nicht naß werden, es sei denn, daß man die Reaktion mit Wasser besonders zeigen will. Meist genügt es, mit linsengroßen Stückchen der Metalle zu arbeiten.

Metallreste dürfen keinesfalls in Abfalleimer, Papierkörbe und Ausgußbecken geworfen werden oder auf den Fußboden gelangen, da sie beim feuchten Aufwischen des Fußbodens entflammen und Verletzungen hervorrufen können. Man beseitigt die Reste durch Abbrennen auf einer feuerfesten Unterlage oder wickelt sie in Filtrierpapier ein, das man mit einer Tiegelzange faßt und verbrennt. Beides muß unter dem Abzug oder unter Verwendung einer Schutzbrille am geöffneten Fenster geschehen.

Besonders sei davor gewarnt, Natrium ohne Sieblöffel in wassergefüllte Standzylinder einzubringen und den entstehenden Wasserstoff aufzufangen. Hierbei treten mitunter Explosionen auf, die auch dickwandige Gefäße zersprengen.

In den meisten Fällen genügt es, die Natriumversuche durchzuführen. Will man dennoch mit Kalium arbeiten, so verwende man nur kleinste Mengen.

Beim Arbeiten mit Alkalien trage man stets eine Schutzbrille und verwende die Schutzscheibe, da kleine Teilchen leicht verspritzen und das Auge ernstlich gefährden können.

Darstellung der Alkalimetalle

Schmelzflußelektrolyse von Natriumhydroxid zur Darstellung von Natrium 1

- a) Stromversorgungsgerät, Stromzuleitungsdrähte, Strommeßgerät, Kupferdraht, Stativ, Stativring, Tondreieck, Glasstab, Porzellanschiffchen, Brenner, Filtrierpapier, Spatel, Schutzbrille, Ätznatronplättchen oder -schuppen
- b) 110- oder 220-V-Gleichstromquelle, Stromzuleitungsdrähte, Glühbirne und Lampensockel, 2 Asbestpappen, 2 Messingblechstreifen, Tiegelzange, Filtrierpapier, Zange, 2 Krokodilklemmen, Ätznatron in Stangenform, Petroleum

Durchführung a: Man bringt auf einen Stativring ein Tondreieck und darauf ein mit Ätznatronplättchen oder -schuppen gefülltes Porzellanschiffchen. Dann senkt man die von der Isolierung sorgfältig gesäuberten Enden zweier Kupferdrähte gemäß Abbildung 1 a in das Ätznatron.



Die Kupferdrähte, die zur besseren Handhabung des Gerätes symmetrisch um einen waagrecht am Stativ befestigten dicken Glasstab gewickelt werden (Abb. 1 b), verbindet man mit der Gleichstromquelle (Kleinspannungsteil des Stromversorgungsgerätes) und fügt ein Strommeßgerät in den Stromkreis.

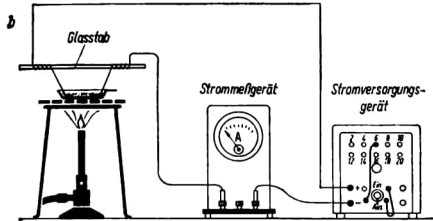


Abb. 1 Schmelzflußelektrolyse von Natriumhydroxid

Nun schaltet man das Stromversorgungsgerät ein (etwa auf Stufe 3) und zeigt, daß trockenes festes Ätznatron den elektrischen Strom nicht leitet.

Das Ätznatron wird mit kleiner Flamme erhitzt bis es schmilzt. Jetzt entfernt man den Brenner. Der Zeiger des Meßgerätes schlägt aus.

Den Strom leitet man etwa vier bis fünf Minuten durch die Schmelze, läßt die Schüler dicht an die Apparatur herantreten und durch die Schutzbrille das entstehende Natrium beobachten.

Ergebnis: Die Ätznatronschmelze leitet den elektrischen Strom, wobei sie zersetzt wird. Es bilden sich kleine Natriumkügelchen, die mitunter an der Luft verglühn. Ferner vermischt sich ein Teil des entstehenden Metalls mit dem Ätznatron.

Weiterführung: Man kratzt das Metall mit einem Spatel aus dem Schiffchen heraus und bringt es auf feuchtes Filtrierpapier. Das Metall reagiert mit dem Wasser, wobei der entstehende Wasserstoff mit einer durch mitgerissene Natriumteilchen gelb gefärbten Flamme verbrennt.



Gefahrenhinweis: Während der Elektrolyse darf der Versuch nicht ohne Schutzmaßnahmen (Schutzbrille, Schutzscheibe) beobachtet werden.

Durchführung b: Zwei Messingblechstreifen werden zweimal rechtwinklig umgebogen, so daß U-förmige Rinnen entstehen: An einem Ende jeder Rinne wird mit einer Krokodilklemme der Verbindungsdraht befestigt. Dann legt man beide Bleche in einem Abstand von 6 cm hintereinander auf eine Asbestplatte als nichtleitende, feuerfeste Unterlage und eine Ätznatronstange als verbindende Brücke über die inneren Enden der Messingblechrinnen (Abb. 2). Eine dachförmig geknickte Asbestplatte wird zum Abdecken des Reaktionsraumes verwendet. Eine Glühlampe wird als Widerstand zwischengeschaltet. Die Rinnen verbindet man mit den Polen einer 110- oder 220-V-Gleichstromquelle.

Ergebnis: Sobald das sehr hygroskopische Ätznatron infolge von Wasserdampf aus der Luft feucht wird, leitet es den elektrischen Strom. An der Kathode scheidet sich Natrium bäumchenförmig ab. Die Bäümchen werden sichtbar gemacht, indem man die Stange nach etwa 3 bis 5 Minuten in ein Reagenzglas mit Petroleum taucht. Man kann das Metall auch wie bei a beschrieben, herauspräparieren und untersuchen. (Über das Unschädlichmachen des Natriums vgl. Bemerkungen auf Seite 8.)

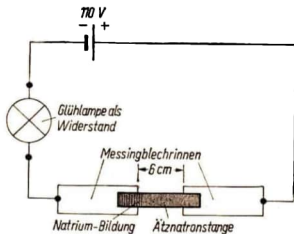


Abb. 2 Elektrolyse von festem Natriumhydroxid

Allgemeine Bemerkungen zur Schmelzflußelektrolyse

Die Schmelzflußelektrolyse wird mit Gleichstrom durchgeführt. Bei ihr sind erforderlichlich

- Energiezufuhr zur elektrochemischen Arbeitsleistung,
- Energiezufuhr zur Wärmeerzeugung, um den Elektrolyt im geschmolzenen Zustand zu erhalten.

Es gilt dann die Beziehung $U = I \cdot R + Z$, wobei U die angelegte Spannung, I die Elektrolysierstromstärke, R der Elektrolytwiderstand und Z die Zersetzungsspannung des Elektrolyts ist. Die Zersetzungsspannung des Elektrolyts ist derjenige Teil der Klemmenspannung, der in chemische Energie umgewandelt wird. Dieser Teil ist in der Regel gering. $I \cdot R$ ist derjenige Teil der Klemmenspannung, der sich in Wärme umsetzt.

Dient der Elektrolysierstrom gleichzeitig zur Aufrechterhaltung der Schmelztemperatur, muß $I \cdot R$ einen Mindestwert aufweisen. Erhält man aber die Schmelztemperatur durch Erwärmen von außen aufrecht, so kann die Stärke des Elektrolysierstromes kleiner gewählt werden.

Schmelzflusselektrolyse von Lithiumchlorid zur Darstellung von Lithium 2

Tonpfeife, Stricknadel, Bogenlichtkohle, 2 Krokodilklemmen, Kupferdrähte, 2 Bananenstecker, durchbohrter Stopfen, Strommeßgerät, Stellwiderstand, Gleichstromquelle (Mindestleistung 8 A), Brenner, Trockenschrank, Hammer, Becherglas, Trichter, Reagenzglas Lithiumchlorid, Kaliumchlorid, Phenolphthaleinlösung, Petroleum oder Paraffinöl, Jodkaliumstärkepapier

Durchführung: Durch Mundstück und Stiel einer möglichst großen Tonpfeife, deren Kopf etwa 30 g Salzmischung faßt, führt man eine Stricknadel als Katode und befestigt sie am Stativ, wie die Abbildung 3a zeigt. Als Anode dient eine Kohlenelek-

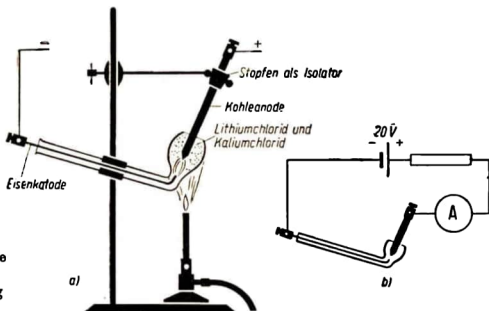


Abb. 3
Schmelzflusselektrolyse
von Lithiumchlorid
a) Versuchsanordnung
b) Schaltbild

trode, die in einen durchbohrten Stopfen eingepaßt und an der so isolierten Stelle an einem Stativ befestigt ist. Der Stativarm ermöglicht eine Grobeinstellung und die Verschiebung der Anode im Stopfen eine Feineinstellung der Höhe. Gleiche Mengen von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid (insgesamt etwa 30 g) werden zunächst im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet und dann gründlich gemischt. Man füllt den Pfeifenkopf mit dem Gemisch und schmilzt es durch Erhitzen mit einem Brenner (Schmelztemperatur des Gemisches 450 °C). Dann senkt man die Anode in die entstandene Schmelze, schaltet Anode, Strommeßgerät und Stellwiderstand hintereinander und verbindet sie mit einer Gleichstromquelle von 20 Volt (Schaltskizze, Abb. 3b). Die Elektrolyse ist bei einer Stromstärke von 6 bis 10 A durchzuführen. Die Brennerflamme ist dabei so eingestellt, daß die Schmelze gerade flüssig bleibt (meist kleine Flamme). Während des Vorganges hält man einen Streifen angefeuchtetes Jodkaliumstärkepapier über die Tonpfeife. Nach 10 Minuten Versuchsdauer wird die Elektrolyse unterbrochen und nach dem Erkalten die Pfeife zerschlagen.

Ergebnis: Im unteren Teil der Pfeife, besonders an der Katode, hat sich das Lithium angesammelt. Das bei der Elektrolyse entstehende Chlor bläut das Jodkaliumstärkepapier.

Prüfung: Man wirft das entstandene Lithium in ein Becherglas mit Wasser, dem einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt sind. Dann wird ein Trichter über das schwimmende Leichtmetall (Dichte $0,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) gestülpt und ein Reagenzglas auf das Trichterrohr gesetzt. Es bilden sich Gasblasen, die im Reagenzglas aufgefangen werden. Nach einiger Zeit hebt man das Reagenzglas ab, verschließt es mit dem Daumen und nähert die nach unten gehaltene Reagenzglasöffnung nach dem Öffnen einer Flamme.

Ergebnis der Prüfungen: Das Phenolphthalein wird tiefrot gefärbt (Basenbildung durch Leichtmetalloxide). Gleichzeitig entwickelt sich ein Gas, das durch Entzünden als Wasserstoff nachgewiesen werden kann.

Nachweis der Alkalimetalle

Zum Nachweis der Kalium- und Natrium-Ionen dienen vor allem komplexe Anionen, die mit den Kalium- und Natrium-Ionen schwerlösliche, charakteristische Niederschläge bilden. Die meisten Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, allerdings sind Kaliumsalze meist etwas schwerer löslich als die entsprechenden Natriumsalze.

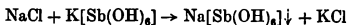
3 Nachweis von Natrium-Ionen durch Kalium-hexahydroxoantimonat

Reagenzglas, Lackmuspapier

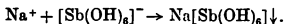
Natriumsalzlösung, Kalium-hexahydroxoantimonat

Durchführung: Die schwach alkalische Untersuchungsflüssigkeit wird mit einer gesättigten Lösung von Kalium-hexahydroxoantimonat $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ versetzt.

Ergebnis: Bei Anwesenheit von Natrium-Ionen bildet sich eine körnig-kristalline Fällung von schwerlöslichem Natrium-hexahydroxoantimonat $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:



oder



Arbeitet man in saurer Lösung oder sind Ammoniumsalze vorhanden, so mißlingt der Nachweis. Es entstehen dann flockige, amorphe Niederschläge von Metaantimonsäure HSbO_3 beziehungsweise Antimonsäure H_3SbO_4 . Die amorphen Niederschläge unterscheiden sich von den kristallinen äußerlich dadurch, daß sie sich leichter aufschütteln lassen und länger in der Flüssigkeit suspendiert bleiben.

Bemerkungen: Wendet man diese Reaktion im anorganischen Praktikum der Schüler an, sollten sich in der Analysenlösung neben den Natrium-Ionen keine Ammonium-Ionen befinden.

Die gesättigte Lösung von Kalium-hexahydroxoantimonat stellt man her, indem man einige Körnchen des Salzes mit 5 bis 10 ml 1n-Kalilauge versetzt, der vorher einige Tropfen 3%iges Wasserstoffperoxid zugefügt wurden. Diese Substanzen werden zum Sieden erhitzt. Das Wasserstoffperoxid oxydiert etwa vorhandenes Antimonit

zu Antimonat. Man läßt unter Umschütteln erkalten und dekantiert von unlöslichen Bestandteilen.

Nachweis von Natrium-Ionen mit Wismutnitrat 4

*Wasserbad, Brenner, Objektträger, Mikroskop, evtl. Mikroprojektor
Schwefelsäure (konz.), Schwefelsäure (2n), Wismutnitratlösung (1 g Wismutnitrat in möglichst wenig 2n-Salpetersäure lösen und auf 100 ml verdünnen), Natriumsalzlösung*

Durchführung: Einige Tropfen der Untersuchungsflüssigkeit werden mit wenig Schwefelsäure versetzt und bis zur Bildung von Schwefeltrioxidnebeln erhitzt. Dadurch wird das Natriumsalz in das Sulfat übergeführt. Nach dem Abkühlen verdünnt man stark mit Wasser. Ein Tropfen der verdünnten Lösung wird auf einen Objektträger gebracht und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Diesen Rückstand versetzt man mit einem Tropfen der Wismutnitratlösung.

Ergebnis: Bei Anwesenheit von Natrium-Ionen entstehen hexagonale Säulen von Natriumwismutsulfat $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 4), die man unter dem Mikroskop, vielleicht auch mit einem Mikroprojektor, betrachtet.

Bemerkung: Dieser Nachweis ist auch eindeutig, wenn in der Lösung Kalium-, Magnesium- und Ammonium-Ionen vorliegen. Nur mit Natrium-Ionen entstehen hexagonale Säulen. Bei Anwesenheit von Kalium-Ionen bilden sich durchsichtige sechseckige Scheiben von Kaliumwismutsulfat $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$.

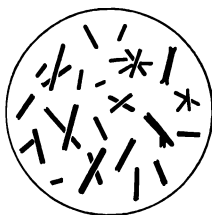


Abb. 4
Kristalle von Natriumwismutsulfat unter dem Mikroskop

Nachweis von Natrium-Ionen mit Magnesium-uranyläthanat 5

- a) Brenner
Uranyläthanat(-azetat), Magnesiumäthanat(-azetat), Äthansäure (wasserfrei, Eisessig)
Natriumsalzlösung
- b) Mikroskop, Objektträger, Brenner, Glasstab, evtl. Mikroprojektor
Uranyläthanat(-azetat), Magnesiumäthanat(-azetat), Äthansäure (wasserfrei, Eisessig),
Natriumsalzlösung

Vorbereitende Arbeiten: Man löst 1,5 g Uranyläthanat $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und 5 g Magnesiumäthanat $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in 25 ml destilliertem Wasser und fügt 1 ml konzentrierte Äthansäure hinzu. Falls eine Trübung auftritt, filtriert man.

Der Nachweis gelingt nur, wenn die Natriumsalzlösung möglichst konzentriert vorliegt. Deshalb engt man verdünnte Natriumsalzlösungen auf ein möglichst kleines Volumen ein.

Durchführung a: Die konzentrierte Natriumsalzlösung wird mit 2 bis 3 ml des vorbereiteten Reagens versetzt.

Ergebnis: Man erhält einen kristallinen gelben Niederschlag von Natriummagnesium-uranyläthanat $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Durchführung b: Die konzentrierte Natriumsalzlösung wird mit einem Glasstab auf dem Objektträger mit dem Reagens verrührt. Den Niederschlag betrachtet man unter dem Mikroskop.

Ergebnis: Es entstehen charakteristische rhomboedrische Kristalle.

6 Nachweis von Kalium-Ionen mit Perchlorsäure

a) Reagenzgläser, Brenner

Perchlorsäure, Kaliumsalzlösung

b) Mikroskop, evtl. Mikroprojektor, Brenner, Objektträger, Glasstab

Kaliumsalzlösung, Perchlorsäure

c) Geräte und Chemikalien wie a oder b: Filtriereinrichtung, Filtrierpapier; statt der Kaliumsalzlösung benötigt man Bodenproben und Salzsäure (1n), destilliertes Wasser

Durchführung a: Wenige ml einer Kaliumsalzlösung versetzt man mit Perchlorsäure.

Ergebnis: Es entsteht ein feinkristalliner Niederschlag.

Weiterführung: Will man größere Kristalle erhalten, so muß man den Niederschlag mit der überstehenden Lösung vorsichtig erhitzen, bis er sich löst. Gegebenenfalls ist mit heißem Wasser zu verdünnen. Nun läßt man abkühlen und erhält größere Kristalle, die man unter dem Mikroskop als rhomboedrische Säulen erkennen kann.

Durchführung und Ergebnis b (Ausführung als Halbmikroreaktion): Einen Tropfen der verdünnten Lösung eines Kaliumsalzes versetzt man auf dem Objektträger mit einem Tropfen Perchlorsäure. Sind die Kristalle nicht gut ausgebildet, so erwärmt man den Objektträger. Es ist aber darauf zu achten, daß möglichst nichts verdampft. Nach dem Abkühlen kann man unter dem Mikroskop gut ausgebildete rhomboedrische Säulen des Kaliumperchlorats beobachten.

Durchführung c (Untersuchung von Bodenauszügen): Eine kaliumionenhaltige Bodenprobe wird mit destilliertem Wasser versetzt und geschüttelt. Dann fügt man einige Milliliter 1n-Salzsäure hinzu. Nun wird filtriert und das Filtrat entsprechend Durchführung a oder b auf Kalium-Ionen geprüft.

Ergebnis c: Im Filtrat lassen sich Kalium-Ionen nachweisen.

Erläuterung: Die zur Bodenaufschlammung zugesetzte Salzsäure bewirkt, daß die von den Tonteilchen des Bodens absorbierten Kalium-Ionen durch Wasserstoff-Ionen verdrängt werden und in die Lösung übergehen (Ionenaustausch).¹

Bemerkung: Die Löslichkeit des Kaliumperchlorats nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Will man gut ausgebildete Kristalle erhalten, so löst man den erhaltenen Niederschlag durch vorsichtiges Erwärmen auf und läßt ihn durch langsames Abkühlen erneut auskristallisieren.²

¹ Jacob, A.: Der Boden, Berlin 1953, Seite 54 ff.

² Janke, B.: Chemie in der Schule, 1959, Heft 4, Seite 154 ff.

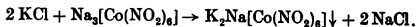
Nachweis von Kalium-Ionen mit Natrium-hexanitrokobaltat(III) 7

Der Versuch zeigt die empfindlichste analytische Ionenreaktion auf Kalium-Ionen. 1 mg Kalium-Ionen in 10 ml Lösung ergeben noch eine deutliche Fällung.

*Abdampfschale, Dreifuß, Tondreieck, Brenner, 2 Reagenzgläser
Natrium-hexanitrokobaltat(III), Kaliumsalzlösung, Lackmuspapier, Äthanol (95%ig, Primasprit)*

Durchführung: Man löst 0,5 g festes Natrium-hexanitrokobaltat(III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ in 3 ml Wasser. Das Reagens ist nicht haltbar und muß vor jedem Versuch neu hergestellt werden. Die Untersuchungsflüssigkeit, die neutral oder schwach äthansauer (essigsauer) reagieren soll, wird nun mit dem Reagens versetzt. Anorganische Säuren lassen sich vorher durch Verdampfen austreiben. Es darf nicht mit Ammoniumhydroxidlösung neutralisiert werden, da Ammonium-Ionen ebenfalls eine Fällung ergeben! Eventuell vorhandene Ammoniumsalze werden durch Abrauchen entfernt.

Ergebnis: Kalium-Ionen fällen aus neutraler oder schwach äthansaurer Lösung gelbes, kristallines Dikaliumnatrium-hexanitrokobaltat(III):



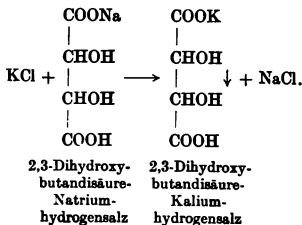
Bemerkung: Die Fällung erfolgt rascher, wenn zu 5 ml Untersuchungsflüssigkeit 2,5 ml Reagens und 5 ml Äthanol zugesetzt werden, weil das ausgefällte Salz in einem Äthanol-Wasser-Gemisch weniger löslich ist als in Wasser.

Nachweis von Kalium-Ionen mit Natriumhydrogentartrat 8

*2 Reagenzgläser, Glasstab
Kaliumsalzlösung, Lackmuspapier, 2,3-Dihydroxybutandisäure-Natriumhydrogensalz (Natriumhydrogentartrat) oder 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure) und Natriumäthanat (-azetat), Äthanol (95%ig, Primasprit)*

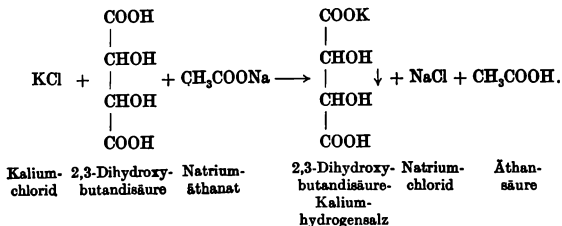
Durchführung: Die Untersuchungsflüssigkeit wird mit einer 2,3-Dihydroxybutandisäure-Natriumhydrogensalzlösung versetzt.

Ergebnis: Es bildet sich eine weiße, kristalline Fällung von 2,3-Dihydroxybutandisäure-Kaliumhydrogensalz (Kaliumhydrogentartrat, Weinstein):



Bemerkung: In sehr verdünnten Lösungen tritt die Fällung erst nach längerer Zeit auf, da 2,3-Dihydroxybutandisäure-Kaliumhydrogensalz sehr leicht übersättigte Lösungen bildet. Am besten beseitigt man die Übersättigung durch Impfen der Lösung mit einem kleinen 2,3-Dihydroxybutandisäure-Kaliumhydrogensalzkristall. Auch durch Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand kann die Fällung ausgelöst werden. Bei Äthanolzusatz tritt die Fällung deutlicher auf, weil das 2,3-Dihydroxybutandisäure-Kaliumhydrogensalz in einem Äthanol-Wasser-Gemisch weniger löslich ist als in reinem Wasser.

Vielfach wird an Stelle des 2,3-Dihydroxybutandisäure-Natriumhydrogensalzes ein Gemisch von 2,3-Dihydroxybutandisäure und Natriumäthanat verwendet:



Ammonium-Ionen müssen vor der Prüfung durch Abrauchen entfernt werden, da sie mit 2, 3-Dihydroxybutandisäure-Natriumhydrogensalz ebenfalls Fällungen ergeben.

9 Flammenfärbung (allgemeine Arbeitsanweisungen)

Brenner, Magnesiastäbchen, Filtrierpapier, Uhrglasschale

Salzsäure (z. A., konz.)¹, oder Ammoniumchloridlösung (konz.), Natrium-, Kalium- und evtl. Lithiumsalze

Die Atome beziehungsweise Moleküle glühender Gase oder Dämpfe senden Licht bestimmter Wellenlängen aus, die für den betreffenden Stoff charakteristisch sind. So lassen sich bei der Voranalyse mit der Flammenfärbung wichtige Anhaltspunkte für das Vorhandensein bestimmter Elemente gewinnen.

Arbeitsbedingungen: Man verwendet einen Brenner, der eine gut entleuchtete Flamme gibt. (Entleuchten der Flamme durch mäßige Luftzufuhr!) Verunreinigte Brenner müssen vor dem Versuch gut gesäubert werden und längere Zeit brennen. Um ein Verschmutzen der Brenner durch hineintropfende Untersuchungssubstanz zu verhindern, stellt man den Brenner durch Unterschieben eines kleinen Klotzes schräg



Abb. 5 Flammenfärbung

¹ Analysenreine Salze sind mit „zur Analyse“ gekennzeichnet, abgekürzt: z. A.

(Abb. 5). Das Magnesiastäbchen muß vor dem Gebrauch so gründlich ausgeglüht werden, daß es selbst keine Färbung der Flamme hervorruft. Sollten noch schwer flüchtige Rückstände vorangegangener Prüfungen vorhanden sein, taucht man das Stäbchen vor dem Ausglühen in konzentrierte Salzsäure oder in eine konzentrierte Ammoniumchloridlösung. Dann wird das noch glühende Ende in die Untersuchungssubstanz getaucht. Es bleibt eine genügende Menge haften, die anschließend geglüht wird. Nach dem Gebrauch wird das verunreinigte Ende des Stäbchens abgebrochen. Bessere Ergebnisse erzielt man folgendermaßen: Die Luftzufuhr des Brenners wird voll aufgedreht und eine Probe der Untersuchungssubstanz zusammen mit wenig konzentrierter, analysenreiner Salzsäure auf eine Uhrglasschale gebracht. Nun hält man die Schale unmittelbar neben die Luftzufuhröffnung des Brenners (Abb. 6a).

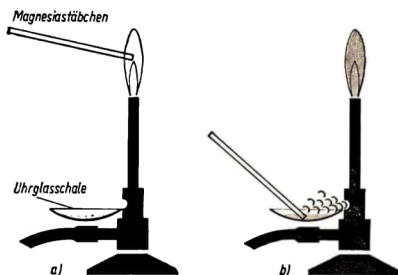


Abb. 6 Flammenfärbung durch zerstäubte Lösung

Ein Magnesiastäbchen wird auf helle Glut erhitzt und schnell in die Substanzlösung gebracht (Abb. 6b). Dadurch werden Dämpfe erzeugt, die von der Verbrennungsluft mitgerissen werden und die Flamme mehrere Sekunden lang charakteristisch färben. Dieses Verfahren ist besonders für den Demonstrationsversuch empfehlenswert. Man sorgt durch einen schwarzen Hintergrund und teilweises Abdunkeln des Raumes da-

für, daß alle Schüler gut beobachten können. Es läßt sich auch ein Zerstäuber verwenden, der in Versuch 12 beschrieben ist.

Man kann die Versuche auch mit Filterpapier durchführen. Man taucht einen mehrfach zusammengefalteten Streifen in die Untersuchungsflüssigkeit. Bei festen, unlöslichen Stoffen taucht man ihn in verdünnte Salzsäure und bestreut ihn dann mit der Substanz. Das feuchte Ende des Papiers wird an den Flammenrand gebracht. Es entstehen Flammenfärbungen, die so lange anhalten, wie das Papier durch die Feuchtigkeit vor dem Verbrennen geschützt wird.

Flammenfärbung durch Natriumverbindungen 10

Brenner, Magnesiastäbchen, Filterpapier, Uhrglasschale

Natriumchlorid, Natriumkarbonat, Natriumnitrat, Natriumsulfat, Natriumhydroxid

Durchführung: Für die Untersuchung verwendet man verdampfbare Natriumverbindungen (Chlorid, Karbonat, Nitrat, Sulfat, Hydroxid). Arbeitsanweisungen siehe Versuch 9!

Ergebnis: Die Flamme wird leuchtend gelb gefärbt.

Erläuterung: Die mit der Flamme angeregten Natrium-Ionen bewirken die Flammenfärbung. Die Reaktion ist äußerst empfindlich. Bereits geringste Natriumspuren (10^{-7} mg) geben eine eben noch erkennbare Reaktion. Da die Natriumverbindungen in der Natur so weit verbreitet sind, daß geringe Mengen in nahezu allen Substanzen als Verunreinigungen vorkommen, geben fast alle Salze eine schwache, rasch vorübergehende Natriumflammenfärbung. Eine schwache Gelbfärbung ist daher nicht beweiskräftig. Nur eine eindeutige, starke und langandauernde Gelbfärbung beweist das Vorhandensein nennenswerter Natriummengen.

Bemerkung: Organische Stoffe können durch glühende Kohlenstoffteilchen ebenfalls eine Gelbfärbung der Flamme bewirken. Sie ist beispielsweise beim Verbrennen von Holz, Zucker, Benzol, Petroleum und anderen zu beobachten. Daher lasse man in Vergleichversuchen nacheinander Zucker und Kochsalz, Benzol und Sodalösung und andere untersuchen, damit der Unterschied in der Flammenfärbung sicher erkannt wird. Ferner lasse man Zucker und Kochsalz mischen und die Flammenfärbung dieses Gemisches untersuchen.

11 Flammenfärbung durch Kaliumverbindungen

*Bunsenbrenner, Magnesiastäbchen, 4 Uhrglasschalen, Kobalt- oder Neophanglas
Kaliumnitrat (z. A.), Kaliumkarbonat (z. A.), Kaliumsulfat (z. A.), Natriumchlorid (z. A.)*

Durchführung: Man beobachtet die Flammenfärbung von

- a) Kaliumnitrat,
- b) Kaliumkarbonat,
- c) Kaliumsulfat und
- d) einem Gemisch von Kaliumnitrat und wenig Natriumchlorid sowohl mit bloßem Auge als auch durch ein Kobalt- oder Neophanglas.

Ergebnis: Analysenreine Kaliumsalze (Proben a bis c) ergeben eine rotviolette Flammenfärbung, die beim Betrachten durch ein Kobalt- oder Neophanglas besonders deutlich wird.

Bei der Probe d beobachtet man zuerst die rotviolette Kaliumflammenfärbung, da die Zersetzungs- und Siedetemperaturen der Kaliumverbindungen im allgemeinen niedriger liegen als die der entsprechenden Natriumverbindungen. Diese wird jedoch sehr bald von der sehr intensiven Gelbfärbung durch Natrium überdeckt.

Durch das Kobalt- oder Neophanglas wird die gelbe Natriumfärbung absorbiert, während die rotviolette Kaliumstrahlung durchgelassen wird.

Bemerkung: In außerunterrichtlichen Arbeitsgemeinschaften kann man prüfen lassen, welche Konzentrationen an Natrium-Ionen noch neben Kalium-Ionen durch die Flammenfärbung erkennbar sind. Dazu lasse man Natriumchlorid und Kaliumnitrat in verschiedenen Mischungsverhältnissen sowohl mit als auch ohne Kobaltglas untersuchen. Damit die Färbung sicher erkannt wird, lasse man auch eine entleuchtete Bunsenflamme durch Kobaltglas betrachten (blaues Aussehen). Gleichfalls ist zu prüfen, wie organische Stoffe, die mit Kohlenstoffausscheidung verbrennen, die Färbung der Flamme beeinflussen.

Vorbemerkungen: Bei Versuch 9 erwähnten wir, daß die Atome beziehungsweise Moleküle glühender Gase oder Dämpfe Licht bestimmter, für den betreffenden Stoff charakteristischer Wellenlängen aussenden. Mit dem Spektroskop kann man das ausgestrahlte Licht in seine spektralen Bestandteile zerlegen und die verschiedenen Wellenlängen messen. Das ist deshalb möglich, weil glühende Gase und Dämpfe im Gegensatz zu Feststoffen kein kontinuierliches Spektrum aussenden, sondern nur Licht ganz bestimmter Wellenlängen, die sich im Spektroskop als Spektral-Linien zeigen (Linienpektrum).

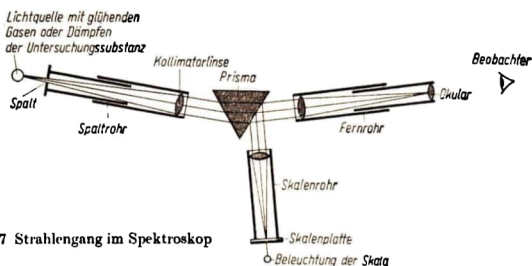
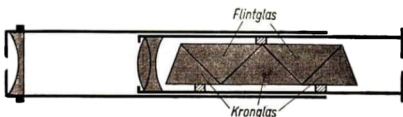


Abb. 7 Strahlengang im Spektroskop

Bau des Spektroskops: Die Spektralanalyse wird mit dem Spektroskop nach BUNSEN und KIRCHHOFF oder (besonders im analytischen Praktikum) mit dem BECKMANNschen Handspektroskop ausgeführt. Im Spektroskop (Abb. 7) gelangt das ausgestrahlte Licht durch einen Spalt in das Spaltrohr. Der Spalt dient nunmehr als Lichtquelle; er steht im Brennpunkt der Kollimatorlinse, die die Lichtstrahlen parallel richtet. Diese werden dann im zentral gelegenen Prisma abgelenkt und zerlegt und fallen, immer noch parallel gerichtet, auf die Sammellinse des Fernrohres. Die Linse vereinigt die verschiedenen abgelenkten Strahlen in ihrer Brennebene zu einem neuen Spaltbild, das durch das Okular des Fernrohres unmittelbar beobachtet wird. Enthält das untersuchte Licht nur Strahlen einer Wellenlänge, so erscheint das Spaltbild als feine Linie. Besteht das Licht hingegen aus Strahlen verschiedener Wellenlängen, so entstehen zahlreiche verschiedenfarbige Spaltbilder nebeneinander, die Spektrallinien. Die Strahlen werden um so stärker abgelenkt, je kurzwelliger das Licht ist. Durch eine weitere Lichtquelle wird eine Skala auf einer Glasplatte beleuchtet. Die von der Skala kommenden Lichtstrahlen werden an der dem Fernrohr zugewendeten Fläche des Prismas reflektiert und mit den zu untersuchenden Lichtstrahlen gleichzeitig zum Spaltbild des Fernrohres zusammengefaßt. Der Beobachter sieht dann die einzelnen Linien an bestimmten Stellen der Skala. Die Eichung der Skala wird mit Strahlen bestimmter Wellenlänge durchgeführt.

Abb. 8
Handspektroskop im Schnitt



Das Handspektroskop (Abb. 8) enthält ein geradsichtiges Prisma, das aus Kronglas und dem doppelt so stark zerstreuernden Flintglas zusammengesetzt ist. Durch die Wahl der Winkelverhältnisse wird die Ablenkung der Strahlen aufgehoben, und eine genügende Dispersion bleibt bestehen.

*2 Brenner, chemische Zerstäuber, Wärmeschutz für einen Brenner, Spektroskop
Zink (granuliert), Salzsäure (verd.), Untersuchungslösungen mit verschiedenen Alkalimetall-
und Erdalkalimetallsalzen außer Magnesiumsalzen, Vergleichslösungen reiner Natrium-,
Kalium-, Lithium-, Barium-, Strontium- und Kalziumsalze*

Durchführung: Für spektralanalytische Untersuchungen ist es besonders wichtig, eine gleichmäßige und hinreichend stark gefärbte Flamme zu erzeugen. Verfährt man wie bei Versuch 9, so ist das Spektrum meist nur kurze Zeit zu beobachten. Günstige Ergebnisse erzielt man durch Zerstäuben von Lösungen auf chemischem Wege nach BECKMANN. Hierzu sind verschiedene Hilfsapparate entwickelt worden. Abbildung 9 zeigt ein besonders brauchbares Gerät.

Der Zerstäuber ist ein Glasgefäß, das über das Rohr des Bunsenbrenners bei geöffneten Luftlöchern geschoben wird. In dem U-förmigen Teil des Gefäßes werden einige Stücke granuliertes Zink mit etwa 3 bis 5 ml verdünnter Salzsäure übergossen. Man Sorge dafür, daß die Wasserstoffentwicklung nicht zu stürmisch verläuft (keine konzentrierte Säure anwenden!) und mäßige notfalls die Reaktion durch Eintauchen des U-Rohres in Kühlwasser. Nun werden etwa 5 ml der Lösung der Untersuchungssubstanz in das U-Rohr

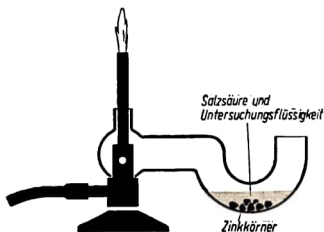


Abb. 9 Bunsenbrenner mit Zerstäuber

gegeben. Die einsetzende Wasserstoffentwicklung erzeugt einen feinen Sprühregen. Dieser wird von dem Luftstrom in die Flamme gesogen. Diese Art der Zerstäubung verhindert eine Verunreinigung des Brenners. Nach der Reaktion wird der Zerstäuber abgehoben und mit Wasser ausgespült; er läßt sich sofort (ebenso wie die abgespülten Zinkkörner) für die nächste Probe verwenden. Die Untersuchungen werden bei voll brennender Flamme durchgeführt. Beim Kleinstellen der Brennerflamme kann sie in den Zerstäuber zurückschlagen und leichte (aber gefahrlose) Knallgasexplosionen verursachen.

Ergebnisse und Erläuterung: Bei der Temperatur der Brennerflamme befinden sich die Alkali- und die Erdalkalimetalle im atomaren gasförmigen Zustand. Sie senden Licht von bestimmter Wellenlänge aus, dessen Spektrum aus ganz bestimmten, für jedes Element charakteristischen Linien besteht. Die Anregungsbedingungen für die einzelnen Elemente sind sehr verschieden. Die Alkalimetalle lassen sich am leichtesten anregen und geben eine länger andauernde Flammenfärbung, während Kalzium, Strontium und Barium erst in der heißesten Zone der Brennerflamme eine Lichtemission zeigen, die nur kurze Zeit anhält. Die Spektren der Erdalkalimetalle sind linienreicher als die der Alkalimetalle. Wird der Bunsenbrenner zu hoch vor den Spektralapparat gestellt, so daß der innere blaue Flammenkegel vor dem Spalt steht, dann stört das Kohlenmonoxid-Spektrum (Bandenspektrum) die spektralanalytischen Untersuchungen.

Mit den beschriebenen Hilfsmitteln erkennt man:

		Wellenlänge ¹
a) beim Natrium	die gelbe Natriumlinie	589 nm
b) beim Kalium	die rote Kaliumlinie	770 nm
	(die zweite rote Linie ist oft mit der ersten Linie verschmolzen, die violette Linie ist sehr schwer zu erkennen)	404 nm
c) beim Lithium	die rote Linie	671 nm
	die gelbe Linie ist sehr schwer erkennbar	
d) beim Kalzium	besonders die grüne Linie	553 nm
	sowie die ziegelrote Linie	622 nm
e) beim Strontium	die charakteristische hellblaue Linie neben mehreren gelben	461 nm (bes. 606 nm)
	und mehreren roten Linien	(bes. um 675 nm)
f) beim Barium	besonders eine blaugrüne Linie und (sehr charakteristisch) zwei grüne Linien	487 nm 524 nm
		513 nm
	daneben mehrere breite grüne	(bes. 524 und 534 nm)
	und gelbe Linienfolgen	(bes. 624 nm)

Erscheint es bei einer groben Untersuchung unsicher, ob beispielsweise eine sichtbare rote Linie von Kalium oder Lithium herrührt, so führt man zunächst eine geringe Menge gelöstes Kaliumchlorid in den Zerstäuber ein. Man beobachtet, ob die sichtbare Linie verstärkt wird oder ob eine neue Linie entsteht. Dann wiederholt man die Prüfung mit einem Zusatz von Lithiumchlorid. Wird die anfangs vorhandene Linie verstärkt, so ist der gesuchte Bestandteil der Untersuchungslösung identisch mit dem jeweiligen Chemikalienzusatz.

¹ 1 nm = Nanometer = 10^{-9} m = 10^{-6} mm = 10^{-7} cm.

Eigenschaften der Alkalimetalle

13 Verhalten von Natrium und Kalium an der Luft

- a) *Filterpapier, Messer, Tiegelzange (oder Pinzette)
Natrium, Kalium*
- b) *außerdem: Reagenzglas, Stativ, Sandbad, Bunsenbrenner
Paraffinöl oder Methylbenzol (Toluol)*
- c) *außerdem: Abdampfschälchen oder besser Rinne aus Aluminiumblech, Brenner, Dreifuß,
Tondreieck*



Durchführung a: Man entnimmt der Vorratsflasche Kalium beziehungsweise Natrium mit einer Pinzette oder Tiegelzange, trocknet das Metall zwischen Filterpapier und schneidet es mit einem Messer, wobei es mit der Pinzette festgehalten wird. **Ergebnis:** Das sehr weiche Metall läßt sich mit dem Messer schneiden. Die Schnittfläche ist silberweiß und glänzt metallisch. Sehr bald überzieht sie sich mit einer matten Haut. Schneidet man Natrium im Dunkeln, so kann man ein gelbes Leuchten der Schnittfläche wahrnehmen (Lumineszenz).

Durchführung b: Man schmilzt in einem Reagenzglas unter Paraffinöl oder unter Methylbenzol ein erbsengroßes Stück sorgfältig entrindetes Natrium mit der Sparflamme des Brenners oder in einem Sandbad.

Ergebnis: Es bildet sich eine glänzende Metallkugel. Beim Abkühlen bleibt der Glanz erhalten.

Erläuterungen: Die Alkalimetalle gehören zu den weichsten Elementen; in der Härteskala nach MOHS haben sie die Werte 0,4 (Na) und 0,5 (K).

An feuchter Luft überziehen sich die Alkalimetalle mit einer Kruste von Hydroxid und Karbonat.

Auch beim Aufbewahren in Petroleum bildet sich eine Oberflächenkruste durch Reaktion mit den im Petroleum enthaltenen Sauerstoffverbindungen.

Durchführung c (Verbrennen von Natrium und Kalium an der Luft): Unter dem Abzug erhitzt man auf einer Aluminiumrinne, die man sich aus einem Stück Aluminiumblech zurechtbiegt, oder auf einer Abdampfschale ein haselnußgroßes Stück Natrium oder Kalium. Man bewegt die Blechrinne oder die Abdampfschale derart, daß sich die brennende Metallschmelze ausbreitet.

Ergebnis: Das Natrium verbrennt mit gelber, das Kalium mit rotvioletter Lichterscheinung. Dabei bildet sich Natriumperoxid Na_2O_2 beziehungsweise Kaliumperoxid KO_2 . Ein Teil der Oxide wirbelt als weißer Rauch auf, ein anderer Teil bleibt als feste Kruste auf der Unterlage zurück. Die zurückbleibende Masse ist hygroskopisch.

Bemerkung: Die gleiche Reaktion ist auch geeignet, Kalium- und Natriumabfälle zu beseitigen (siehe S. 8)!

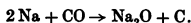
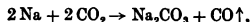
14 Natrium als Reduktionsmittel

*Trockenes Reagenzglas, Kohlendioxidentwickler, Waschflasche mit Schwefelsäure (konz.), Messer, Pinzette, Wattebausch, Reagenzglashalter, Brenner
Natrium*

Durchführung: Man füllt ein trockenes Reagenzglas mit getrocknetem Kohlendioxid und verschließt es mit einem Wattebausch. Dann wird ein Stück Natrium entrindet und ein etwa linsengroßes Natriumscheibchen in das Glas geworfen. Man verschließt es wieder mit Watte und erhitzt kräftig.

Ergebnis: Das erhitzte Metall reduziert das Kohlendioxid zu Kohlenstoff.

Erläuterung:



Das Natrium hat in der Wärme eine größere Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff als der Kohlenstoff.

Gefahrenhinweis: Natriumkrusten gehören nicht in den Abfalleimer! (Siehe Bemerkungen Seite 8!)

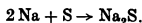


Reaktion von Natrium mit Nichtmetallen 15

*Kolben, Eisenschale, Dreifuß, Brenner, Verbrennungslöffel
Schwefelblume, Natrium*

Durchführung: Man füllt Schwefelblume in einen Kolben¹, setzt ihn in eine Eisenschale und erhitzt diese unmittelbar mit dem Brenner. Nachdem sich der Kolben mit Schwefeldämpfen gefüllt hat, erhitzt man eine geringe Menge Natrium in einem Phosphorlöffel, bis das Metall zu brennen beginnt. Dann taucht man es in die Schwefeldämpfe im Kolben.

Ergebnis: Das Metall verbrennt mit hellem Aufleuchten zu Metallsulfid:

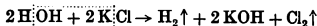


Bemerkung: Wichtig! Nach dem Verbrennen des Natriums muß der Phosphorlöffel sofort aus dem Kolben entfernt werden, weil er sonst unter Bildung von Eisen(II)-sulfid FeS abschmilzt.

Alkalimetallhydroxide

Elektrolyse von Natriumchloridlösung nach dem Diaphragmaverfahren 16

Vorbemerkungen: Das Ergebnis der Alkalichloridelektrolyse in wäßriger Lösung kann man durch die Reaktionsgleichung



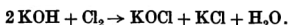
wiedergeben.

Bei der Elektrolyse müssen folgende Gesichtspunkte besonders beachtet werden:

1. An der Katode bildet sich Wasserstoff, an der Anode Chlor. Sind Katoden- und Anodenraum nicht getrennt, so kann es zu einer Chlorknallgasexplosion kommen.

¹ Am besten eignet sich ein Kolben mit abgesprengtem Halsteil, den man sich aus einem am Hals gebrochenen Kolben leicht herstellen kann.

2. Die an der Katode entstehende Lauge, beispielsweise Kalilauge, reagiert mit dem anodisch gebildeten Chlor unter Bildung von Hypochlorit und Rückbildung von Chlorid:



Diese Reaktion kann nur durch eine Trennung des Katoden- vom Anodenraum vermieden werden.

Die beiden Elektrodenräume werden technisch in verschiedener Weise getrennt:

Im *Diaphragmaverfahren* sind Katoden- und Anodenraum durch eine poröse, stromdurchlässige Scheidewand, das Diaphragma, getrennt. In der Technik stellt man Zementdiaphragmen aus Portlandzement und zugemischter Kochsalzlösung her. Nach dem Erhärten werden sie ausgelaugt, so daß an Stelle der weggelösten Salzkristalle feine Poren in der Wand bleiben. Im Versuch werden Tonzylinder oder Filtrierpapier verwendet.

Beim *Glockenverfahren* wird die Katoden- und Anodenflüssigkeit durch „Schichtung“ (mit Hilfe ihrer verschiedenen Dichte) getrennt. Man stülpt eine Glocke über die Katode. Der Stromtransport erfolgt unter dem Rand der Glocke hinweg, wo sich Katoden- und Anodenflüssigkeit berühren.

Beim *Quecksilberverfahren* sind Anoden- und Katodenraum völlig getrennt. Der Strom fließt in einer Quecksilberschicht, welche die Reaktionsräume nach unten abschließt und dem Katoden- und Anodenraum gemeinsam ist.

- a) Becherglas, langer Eisennagel, Kohlestab, Reagenzglas mit durchstoßenem Boden, Gummistopfen mit Kerbe, Stromversorgungsgerät, Stromzuleitung, Filtrierpapier, Natriumchloridlösung, Phenolphthaleinlösung, Kaliumjodidstärkelösung
Weiterführung: Becherglas, Bürette, Reagenzglas mit seitlichem Ansatz und durchstoßenem Boden, Stopfen, rechtwinklig gebogenes Glasrohr, zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, Gummischlauchstücke, Quetschzahn
Salzsäure (0,1 n)
- b) Becherglas (500 ml), Pappdeckel, 2 Stopfen, Eisendraht, Kohlenstift, Stromversorgungsgerät, Stromzuleitungen, Stellwiderstand, Strommeßgerät, Tonzylinder (4 cm lichte Weite), Pipette, Natriumchloridlösung (konz.), Phenolphthaleinlösung, Kaliumjodidstärkelösung

Durchführung a: In ein Becherglas wird eine gesättigte Natriumchloridlösung gegeben. Dann setzt man einen Eisennagel als Katode mit einem eingekerbten Stopfen in ein Reagenzglas mit durchstoßenem Boden. In den unteren Teil dieses Reagenzglases wird ein lockerer Stopfen aus Filtrierpapier eingesetzt. Man stellt ihn durch Rollen eines Streifens Filtrierpapier geeigneter Breite her. Dieser Stopfen darf nicht zu fest sitzen, da sonst die Leitfähigkeit zu stark herabgesetzt und der Versuch zu lange dauern würde. Der Stopfen erfüllt seinen

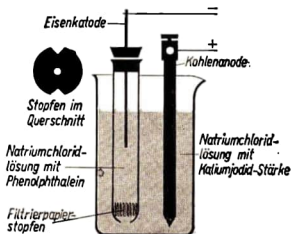


Abb. 10 Vereinfachtes Diaphragmaverfahren bei der Natriumchloridelektrolyse

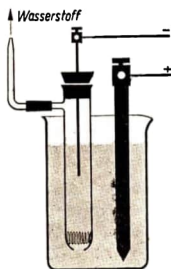


Abb. 11 Weiterführung des vereinfachten Diaphragmaverfahrens

Wasserstoff nachweisen. Dazu wird der Versuch wie folgt abgeändert: Man ersetzt das Reagenzglas durch ein anderes mit seitlichem Ansatz und ebenfalls durchstoßenem Boden (Abb. 11). Statt des gekerbten Stopfens wird ein Stopfen benutzt, der die obere Öffnung des Katodenraumes gasdicht abschließt. Der seitliche Ansatz wird mit einem rechtwinklig gebogenen und zur Spitze ausgezogenen Glasrohr durch einen Gummischlauch verbunden. Der seitliche Ansatz läßt sich mit einem Quetschhahn verschließen.

Durch Öffnen des Quetschhahnes kann der Wasserstoff von Zeit zu Zeit aufgefangen und dann nachgewiesen werden.

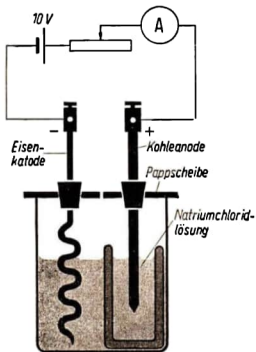


Abb. 12 Alkalichloridelektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren

Zweck, wenn der Elektrolyt beim Einstellen des Glases in die Salzlösung allmählich eindringt. Als Anode verwendet man einen Kohlenstab (Abb. 10). Bevor die elektrische Spannung angelegt wird, bringt man in den durch das Reagenzglas gebildeten Katodenraum einige Tropfen Phenolphthaleinlösung und setzt der Lösung im Anodenraum wenig Kaliumjodidstärkelösung zu.

Ergebnis: An der Katode entsteht Wasserstoff, und die entstehende Natronlauge rötet das Phenolphthalein. Das an der Anode gebildete Chlor setzt aus der Kaliumjodidlösung elementares Jod frei, das mit der Stärkelösung unter Blaufärbung reagiert. Man kann das Chlor auch auf Lackmuspapier einwirken lassen (Entfärbung).

Weiterführung: Es läßt sich auch der entstehende

Will man (etwa in einer Arbeitsgemeinschaft) die Ausbeute an Natronlauge bestimmen, hebt man das Reagenzglas mit der entstandenen Lauge schnell aus der Salzlösung und bringt es, ehe die entstandene Lauge nach unten abfließen kann, in ein sauberes Becherglas. Man stößt den Papierstopfen mit einem Glasstab aus dem Reagenzglas in das Becherglas und spült mehrmals mit destilliertem Wasser nach. Der Papierstopfen wird mit einer Pinzette gefaßt und mehrmals mit destilliertem Wasser gespült. Das Spülwasser, das Natronlauge enthält, wird jeweils selbstverständlich im Becherglas gesammelt.

Die auf diese Weise fast vollständig im Becherglas gesammelte Lauge wird mit 0,1n-Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert.

Durchführung b: In ein weites Becherglas von 500 ml wird ein Tonzylinder von etwa 4 cm Weite gesetzt (Abb. 12).

Glas und Zylinder füllt man mit einer konzentrierten Natrium- oder Kaliumchloridlösung, der wenige Tropfen Phenolphthalein- und Kaliumjodidstärkelösung zugesetzt sind. Das Glas wird mit einer Pappscheibe abgedeckt, in die drei Löcher geschnitten sind (Abb. 12). In das Loch über der Tonzelle setzt man mit einem durchbohrten Stopfen eine Kohlenelektrode ein. Durch einen zweiten Stopfen wird ein Eisendraht geführt, den man unten korkenzieherartig aufwindet und dann als Elektrode durch das zweite Loch der Pappscheibe in den freien Teil des Becherglases führt. Das dritte Loch bleibt frei und dient dem Gasaustritt.

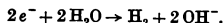
Ein Stellwiderstand und ein Strommeßgerät werden zwischengeschaltet und die Kohlenelektrode (als Anode) mit dem Pluspol und die Eisenelektrode (als Katode) mit dem Minuspol der Gleichstromquelle verbunden. Man arbeitet mit einer Spannung von 10 V.

Ergebnis: Bereits nach einer Minute Stromfluß ist die Flüssigkeit im Katodenraum (im Becherglas) rot gefärbt. Man entnimmt mit einer Pipette dem Anodenraum (im Tonzylinder) eine Flüssigkeitsprobe; diese ist blau gefärbt. Läßt man den Versuch länger laufen, so ist die Lösung nicht mehr blau gefärbt, da die gebildete Jodstärke durch Chlor zerstört wird.

Erläuterung a und b:

Vorgänge an der Katode:

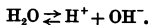
Von der Stromquelle aus gelangen die Elektronen in die Katode. Jeweils zwei Elektronen der Katode reagieren mit je zwei Molekülen des Lösungswassers unter Bildung eines Wasserstoffmoleküls und zweier Hydroxid-Ionen:



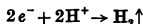
Der Wasserstoff wird frei, die Hydroxid-Ionen verbleiben in der Lösung und werden von der Anode angezogen.

Den Transport der Wassermolekel besorgen die Kationen des gelösten Salzes, in unserem Falle die Natrium-Ionen. Sie umgeben sich mit einer Hydrathülle. Da die Kationen zur Katode wandern, gelangen mit der Hydrathülle zugleich ständig Wassermolekel in unmittelbare Nähe der Katode.

Sicher läuft nebenher an der Katode noch eine andere Reaktion. Infolge der Dissoziation des Wassers liegen in der Lösung auch Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen in einer Konzentration von je $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ vor:



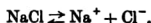
So werden an der Katode gemäß



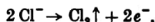
auch Wasserstoff-Ionen entladen. In sauren Lösungen, in denen Wasserstoff-Ionen stärker konzentriert sind, läuft an der Katode offensichtlich nur dieser Vorgang ab. Auf keinen Fall werden, wie man früher annahm, Natrium-Ionen entladen, da ihre Abscheidungsspannung wesentlich höher als die der Wasserstoff-Ionen ist.

Vorgänge an der Anode:

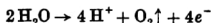
Bei der Dissoziation des Natriumchlorids entstehen Chlorid-Ionen:



Sie werden an der Anode entladen:



Bei der Elektrolyse sehr verdünnter Salzlösungen entsteht an der Anode kein Chlor, sondern Sauerstoff. In diesem Falle geben nämlich die Wassermolekel unter Bildung von Wasserstoff-Ionen und Sauerstoff gemäß der Gleichung



Elektronen an die Anode ab. Die Wasserstoff-Ionen lassen sich in diesem Falle durch Lackmuslösung oder andere Indikatoren nachweisen.

Elektrolyse von Natriumchloridlösung nach dem Glockenverfahren 17

Becherglas (500 ml), Pappdeckel, 2 durchbohrte Stopfen, Eisendraht, Kohlenstift, Trichter, Stromversorgungsgerät, Stromzuleitungen, Stellwiderstand, Strommeßgerät, Natriumchloridlösung (konz.), Phenolphthaleinlösung, Kaliumjodidstärkelösung

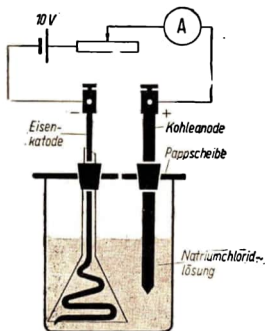


Abb. 13 Alkalimetallchloridelektrolyse nach dem Glockenverfahren

Durchführung: Bei gleicher Versuchsanordnung wie in Versuch 16 (Durchführung b) wird die Eisenkathode, die unten spiralförmig aufgewunden ist, durch die Trichterglocke eingeführt (Abb. 13). Die Tonzelle entfällt. Das Trichterrohr setzt man in einen durchbohrten Stopfen und diesen in ein Loch des Pappdeckels ein. Als Anode wird ein Kohlenstift in einem durchbohrten Stopfen eingeführt. Das dritte Loch bleibt offen. Die Zelle wird mit konzentrierter Alkalimetallchloridlösung gefüllt, der einige Tropfen Phenolphthaleinlösung und Kaliumjodidstärkelösung zugesetzt sind. **Ergebnis:** In der Trichterglocke bilden sich rote Schlieren, die zu Boden sinken. An der Anode tritt eine blaue Färbung auf. Sehr bald ist die Trennlinie beider Färbungszonen durch den unteren Trichterrand markiert.

Elektrolyse von Natriumchloridlösung nach dem Quecksilberverfahren 18

- a) *Becherglas (500 ml), Pappdeckel, 2 Stopfen, Eisendraht, Kohlenstift, kleine Abdampfschale, Glasstab, Glasrohr, Kelchglas, Stromversorgungsgerät, Stromzuleitung, Strommeßgerät, Stellwiderstand, Quecksilber, destilliertes Wasser, Natriumchloridlösung (konz.), Phenolphthalein- und Kaliumjodidstärkelösung*

b) U-Rohr oder Geräte nach Abbildung 15, Kohlenstift, Eisenstab (evtl. isolierte „Hilfselektrode“), 2 Kerbstopfen, Quecksilberbrett, Stativmaterial, Stromversorgungsgerät, Stromzuleitungen Natriumchloridlösung (konz.), destilliertes Wasser, Phenolphthaleinlösung, Kaliumjodidstärkelösung, Quecksilber

Durchführung a: Man paßt eine Kohlenelektrode in einen durchbohrten Stopfen ein und setzt sie in ein Loch des Pappdeckels. Das zweite Loch wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Glasrohr geführt ist. In ihm ist eine Stricknadel mit einem Glaswollepfropfen derart befestigt, daß ihr unteres Ende etwa 3 mm aus dem Glasrohr herausragt. Nun setzt man ein Abdampfschälchen mit Quecksilber in das Becherglas (Abb. 14). Die Glasröhre mit der Stricknadel im Stopfen schiebt man so tief nach unten, daß sowohl das vorstehende Ende der Stricknadel als auch das Glasrohr selbst in das Quecksilber eintauchen. Das Becherglas füllt man mit einer konzentrierten Alkalimetallchloridlösung, der einige Tropfen Phenolphthalein- und Kaliumjodidstärkelösung zugesetzt sind. Die Kohlenelektrode wird als Anode und die Stricknadel als Katode geschaltet.

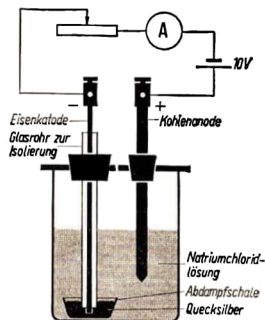


Abb. 14 Alkalichloridelektrolyse nach dem Quecksilberverfahren

Durch das Quecksilber ist der Katodenraum in der Glasröhre vollkommen gegen den Anodenraum im Becherglas abgedichtet. Das dritte Loch des Pappdeckels bleibt offen. Dann legt man die Gleichspannung an.

Ergebnis: Bereits nach einer Minute färbt sich die Lösung im Bereich der Kohleanode blau. An der Katode wird zunächst keine Färbung sichtbar. (Erst bei lange anhaltender Elektrolyse steigen rote Schlieren von dem Quecksilber in die Höhe.)

Weiterführung: Nach Abschalten des Stromes nimmt man das Quecksilberschälchen aus dem Becherglas, gießt die Salzlösung ab und spült das Metall gründlich mit fließendem Wasser ab. Dann füllt man das gespülte Metall in ein Kelchglas, übergießt es mit destilliertem Wasser, dem einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt sind, und rührt Metall und Wasser mit einem Glasstab kräftig durch. Als bald steigen aus dem Metall rote Schlieren auf. Schließlich färbt sich das gesamte Wasser rot.

Durchführung b¹: Ein U-Rohr oder das Gerät der Abbildung 15, bei dem zwei Erlenmeyerkolben durch ein kurzes Glasrohr miteinander verbunden sind, wird mit Quecksilber gefüllt. Die Menge des Quecksilbers richtet sich nach der Größe der Gefäße (Abb. 15 und 16). In einen Schenkel des Gefäßes wird eine gesättigte Natriumchloridlösung gefüllt, die mit wenig Kaliumjodidstärkelösung versetzt ist. Dann

¹ Siehe auch Kolb, L.: Mathematik, Physik und Chemie in der Schule, 1952, Heft 4, Seite 198 ff.

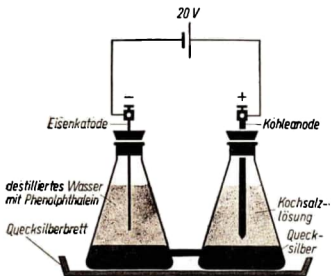


Abb. 15 Vereinfachtes Quecksilberv Verfahren nach FILBRY

nungen, die durch das schwere Quecksilber im Glas hervorgerufen werden, kann das Gefäß zerbrechen.

Man verbindet die Elektroden mit einer Gleichstromquelle und elektrolysiert mit etwa 20 V. Durch Schütteln gelangt das entstehende Natriumamalgam aus dem Anodenraum in den Katodenraum. Das Natriumamalgam hat eine geringere Dichte als das Quecksilber und befindet sich deshalb an der Oberfläche des Metalls. Verwendet man ein U-Rohr, muß man kräftig schütteln, um das Amalgam in den Katodenraum zu befördern. Besser arbeitet es sich mit dem Gerät nach FILBRY. Das Quecksilber darf nicht so stark geschüttelt werden, daß sich die im Anoden- und im Katodenraum befindlichen Lösungen vermischen.

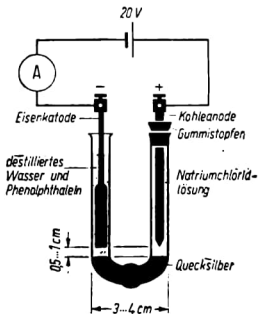


Abb. 16 Vereinfachtes Quecksilberv Verfahren

setzt man mittels Kerbstopfen die Kohleanode in die Kochsalzlösung ein.

Der andere Schenkel des Gefäßes wird mit destilliertem Wasser gefüllt, dem wenige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugefügt sind. Danach setzt man die Eisenkatode ein, die etwa einen Zentimeter über dem Quecksilber endet.

Unter die Apparatur stellt man ein Quecksilberbrett. Wird das Gerät nach FILBRY verwendet, so erübrigt sich Stativmaterial. Dieses Gerät ist aber, nachdem es mit dem Metall gefüllt ist, nicht ohne Quecksilberbrett anzuheben. Durch die Span-



Ergebnis: Rasch rötet sich die Flüssigkeit im Katodenraum in der Nähe der Eisenkatode. An der Katode entsteht Wasserstoff. Dampf man nach einiger Zeit eine Probe der im Katodenraum entstandenen Lösung ein, so bildet sich festes Ätznatron. Bei sorgfältigem Arbeiten fällt eine Prüfung der Flüssigkeit im Katodenraum mit Silbernitratlösung negativ aus (Probe mit verdünnter Salpetersäure ansäuern!).

Bemerkung: Um den Widerstand, der durch das destillierte Wasser hervorgerufen wird, zu verringern und damit den Versuch zu beschleunigen, zweigt man von der Katode

eine Hilfselektrode¹ aus isoliertem Kupferdraht ab, dessen blankes Ende in das Quecksilber eintaucht (Abb. 17a). In diesem Falle fließt zu Beginn der Elektrolyse der größte Teil des Stromes durch die Zweigleitung (Abb. 17b). Erst wenn sich im Katodenraum Natrium- und Hydroxid-Ionen gebildet haben, fließt ein großer Teil des Stroms durch den Elektrolyten. Durch eine solche Abwandlung des Versuches werden auch noch andere Nachteile beseitigt, beispielsweise die Oxydation des Quecksilbers, das gegen die Eisenkatode als Anode wirkt.

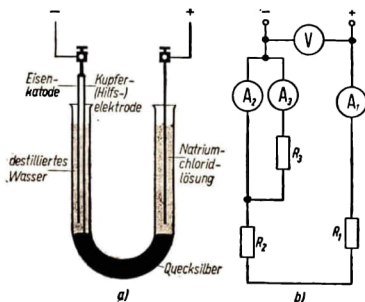


Abb. 17 Quecksilberverfahren mit Hilfselektrode
a) Versuchsanordnung b) Schaltbild

Erläuterung: Bei der Elektrolyse konzentrierter Alkalimetallsalzlösungen mit einer Quecksilberkatode scheidet sich wider Erwarten Natrium ab, das mit dem Quecksilber Natriumamalgam bildet. Es werden also die Natrium-Ionen und nicht die Wasserstoff-Ionen entladen. Das ist folgendermaßen zu erklären:

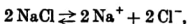
Einmal legieren sich die Alkalimetalle unter Freisetzung von Energie leicht mit Quecksilber zu Amalgamen. Dadurch wird die Abscheidungsspannung des Natrium-Ions beträchtlich herabgesetzt. Außerdem wird die Überspannung, die zur Entladung von Wasserstoff-Ionen notwendig ist, durch die Quecksilberkatode erhöht. Deshalb entsteht an der als Katode reagierenden Quecksilberschicht im Anodenraum Natriumamalgam.

Überführt man das Natriumamalgam in den Katodenraum, so wirkt es gegenüber der Eisenkatode als Anode. Unter Aufladung geht das Natrium in Natrium-Ionen über, und an der Eisenkatode bildet sich die äquivalente Menge Wasserstoff.

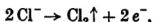
Wir fassen diese Vorgänge nochmals zusammen:

Vorgänge

im Anodenraum:



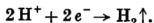
Vorgang an der Kohleanode:



im Katodenraum:



Vorgang an der Eisenkatode:



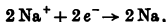
Die Einteilung in Katoden- und Anodenraum bezieht sich auf die Funktion der Eisenkatode und der Kohleanode, nicht auf die Funktion des Quecksilbers. Dieses fungiert als Zwischenelektrode. Es wirkt im Anodenraum als Katode, indem es Elektronen

¹ Krause, K.: Chemie in der Schule, 1959, Heft 5, Seite 218.

zur Entladung der Natrium-Ionen abgibt, und im Katodenraum als Anode, indem es die bei der Zersetzung des Natriumamalgams frei werdenden Elektronen aufnimmt.

Quecksilber als Zwischenelektrode:

Vorgänge an der
Quecksilberkatode:
(gibt Elektronen ab)



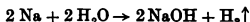
reagiert zu
Natriumamalgam

Vorgänge an der
Quecksilberanode:
(nimmt Elektronen auf)



aus dem
Natriumamalgam

Bei Ausführung a kann man die zuletzt beschriebenen Prozesse nicht eindeutig erkennen. Bei dieser Versuchsanordnung wird das Natriumamalgam erst nach der Elektrolyse gemäß der Gleichung



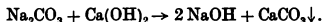
durch Einwirken von destilliertem Wasser zersetzt. In der Oberschule wird man sich auch mit einer entsprechenden einfachen Deutung des Versuchs begnügen. Im technischen Großbetrieb werden durch das Quecksilberverfahren große Mengen chloridfreier Natronlauge erzeugt. Da solche Natronlauge in steigendem Maße benötigt wird, gewinnt dieses Verfahren ständig an Bedeutung.

Darstellung von Natronlauge durch Kanstifizieren der Soda 19

*Reagenzgläser, Trichter, Brenner, Tondreieck, Filtrierpapier, Abdampfschälchen, Dreifuß
Natriumkarbonatlösung, Kalkwasser, Phenolphthaleinlösung*

Durchführung: Eine Natriumkarbonatlösung wird mit Kalkwasser versetzt und der entstehende Kalziumkarbonatniederschlag abfiltriert. Das Filtrat prüft man mit weiterem Kalkwasser, ob noch Karbonat ausfällt. Es werden so lange weitere Mengen Kalkwasser hinzugegeben, bis eine Probe der erneut filtrierten Lösung keinen Karbonatniederschlag mehr ergibt. Man dampft einen Teil der Lösung vorsichtig ein und zeigt mit Versuch 22 das Verhalten des Ätznatrons.

Erläuterung: Beim Versetzen von Natriumkarbonat mit Kalkwasser bildet sich schwerlösliches Kalziumkarbonat. In der Lösung verbleiben Natrium- und Hydroxid-Ionen, die beim Eindampfen Ätznatron ergeben:



Zusammensetzung von Ätznatron 20

*Mörser mit Pistill, Stativ, Brenner, einfach durchbohrter Stopfen, Gasableitungsrohr, Schlauch-
verbindung, pneumatische Wanne, Reagenzglas oder kleiner Zylinder, schwerschmelzbares
Reagenzglas, Becherglas
Ätznatron, getrocknetes Eisenpulver*

Vorbereitung: Soll der Versuch ein eindeutiges Ergebnis liefern, so muß das Eisenpulver, das meist große Mengen Feuchtigkeit enthält, sorgfältig getrocknet werden. Um Zeit zu sparen, verfährt man wie folgt: Ein schwerschmelzbares Reagenzglas wird zur Hälfte mit Eisenpulver gefüllt. Durch Klopfen sorgt man dafür, daß über der Substanz ein Kanal frei bleibt. Nun wird das Glas mit einem Stopfen mit Gasableitungsrohr verschlossen und das Eisen erhitzt. Dabei beginnt man am Boden des Glases und rückt den Brenner allmählich bis zur Mitte vor. Das derart behandelte Eisen läßt man erkalten.

Durchführung: In einem Mörtel wird trockenes Ätznatron (hygroskopisch) möglichst schnell zerrieben und mit dem vorbereiteten Eisenpulver gründlich durchmischt. Das Gemisch bringt man in ein schwerschmelzbares Reagenzglas, das mit einem Stopfen mit Gasableitungsrohr verschlossen wird. Dann spannt man das Glas an das Stativ und erhitzt über dem Bunsenbrenner.

Ergebnis: Es entsteht eine rostbraune Schmelze, aus der unter Aufschäumen ein Gas entweicht.

Weiterführung: Das entweichende Gas wird in einer pneumatischen Wanne über Wasser aufgefangen und auf seine Brennbarkeit geprüft. (Darüberhalten eines trockenen Becherglases!)

Ergebnis: Das Gas brennt mit schwachblauer Flamme ab. An dem darübergehaltenen trockenen Becherglas bildet sich ein Beschlag von Wassertropfen (Wasserstoffnachweis).

Erläuterung:

- a) Ätznatron enthält Sauerstoff, der das Eisenpulver zu rostbraunem Eisen(III)-oxid Fe_2O_3 oxydiert.
- b) Ätznatron enthält Wasserstoff, der bei der Reaktion als Gas entweicht und beim Abbrennen durch Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydiert wird.



Statt des Eisenpulvers kann man auch Zinkstaub verwenden. Vor der Durchführung des Versuchs mit Magnesium, Aluminium oder Kalzium wird gewarnt.

Bemerkung: Der Versuch ist didaktisch wichtig, weil man durch ihn zeigen kann, daß Ätznatron Wasserstoff und Sauerstoff gebunden enthält. Dies ist insbesondere für die Behandlung der Hydroxide in der Klasse 7 bedeutungsvoll.

21 Laugenbildung durch Reaktion der Alkali- und Erdalkalimetalloxide mit Wasser

3 Abdampfschalen, Dreifuß, Bunsenbrenner, Wasserbad, 2 Glasstäbe, Glasplatte
Natriumoxid, Kaliumoxid, Kalziumoxid, Lackmuspapier

Durchführung: Man löst in Abdampfschalen

- a) etwa 3 g Natriumoxid Na_2O ,
- b) etwa 3 g Kaliumoxid K_2O ,
- c) etwa 0,1 g Kalziumoxid CaO

in möglichst wenig Wasser (beachte die geringe Wasserlöslichkeit des Kalziumoxids!) und prüft die Reaktion der wäßrigen Lösungen mit Lackmuspapier.



Abb. 18 Darstellung von Ätzalkalien

Ergebnis: Die Lösungen reagieren alkalisch.

Weiterführung: Man dampft die Lösungen vorsichtig in den Abdampfschalen auf einem Wasserbad ein (Abb. 18), wobei man über die Schalen 2 Glasstäbe und über diese eine Glasplatte legt.

Ergebnis: Es bleiben nach dem Verdampfen des Lösungsmittels weiße Krusten in den Abdampfschalen zurück.

Erläuterung: Der Vorgang verläuft nach der Gleichung:



Die zurückbleibenden Krusten sind die Ätzalkalien, die beim Stehenbleiben an der Luft feucht werden (s. Versuch 22!).

Bemerkung: Ein Überdecken der Abdampfschale mit einer Glasplatte verhindert ein Herausspritzen von Lauge. Allgemein zeigen Laugen beim Erhitzen leicht Siedeverzug. Durch Verwendung von Glasperlen als Siedesteinchen läßt sich dies verhindern.

Gefahrenhinweis: Spritzer konzentrierter Laugen gefährden das Augenlicht! Schutzbrille! Während des Eindunstens nicht in die Schale schauen!



Hygroskopische Eigenschaften der Ätzalkalien 22

a) Tiegelzange, Abdampfschale

Ätznatron beziehungsweise Ätzkali in Stangen

b) Tiegelzange, Abdampfschale, Waage

Ätznatron beziehungsweise Ätzkali in Stangen

Durchführung a: Man läßt eine trockene Stange Ätznatron beziehungsweise Ätzkali in einer Abdampfschale an der Luft liegen.

Ergebnis: Die zunächst matt aussehende Stange erhält allmählich einen fettigen Glanz und beginnt durch Aufnahme der Luftfeuchtigkeit an ihrer Oberfläche zu zerfließen.

Durchführung b: Man legt eine trockene Stange Ätznatron beziehungsweise Ätzkali in eine Abdampfschale, bringt diese sofort auf eine Waage und tariert. Nach etwa 30 Minuten bis 1 Stunde wird die Veränderung der Masse des Schaleninhaltes festgestellt.

Ergebnis: Durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit nimmt die Masse beträchtlich zu. Die Stangen sind äußerlich feucht geworden.

Bei beiden Versuchen fühlen sich die Finger nach dem Benetzen mit der entstandenen konzentrierten Natronlauge infolge einer chemischen Veränderung der Hornschichten schlüpfrig an. Nach der Probe müssen die Hände sofort mit fließendem Wasser abgespült werden.



23 Ätzalkalien als Absorptionsmittel für Kohlendioxid

- Kohlendioxidentwickler, Rundkolben oder Standkolben (150 ml), Becherglas (200 ml) Natronlauge*
- Kohlendioxidentwickler, Schlauchverbindungen, Waschflasche, Trockenröhrchen, einfach durchbohrter Gummistopfen, Becherglas, rechtwinklig gebogenes Glasrohr Ätznatron oder Ätzkali in Schuppen oder Plätzchen, Barytwasser oder Kalkwasser, Schwefelsäure (konz.)*

Durchführung a: Man füllt einen Rund- oder Stehkolben durch Luftverdrängung mit Kohlendioxid und taucht die Öffnung des Kolbens in ein Becherglas, in dem sich verdünnte Natronlauge befindet (Abb. 19).

Ergebnis: Die Lauge absorbiert das Kohlendioxid und steigt im Kolben allmählich hoch.

Durchführung b: Kohlendioxid wird durch eine Waschflasche geleitet, die als Blasenähler dient und in der sich wenig Schwefelsäure befindet. An die Waschflasche schließt sich ein Trockenröhrchen mit Ätznatrium (Abb. 20) an. Von hier aus führt ein Gasableitungsrohr in ein Becherglas mit wenig Baryt- oder Kalkwasser. Das Ableitungsrohr muß in die Flüssigkeit eintauchen.

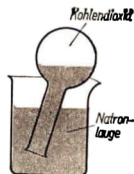


Abb. 19 Absorption von Kohlendioxid durch Natronlauge

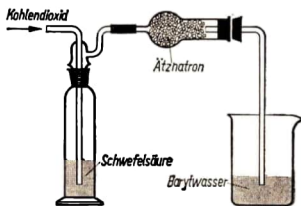


Abb. 20 Absorption von Kohlendioxid durch Ätznatron

Ergebnis: Während das Kohlendioxid in lebhaftem Strom durch die Schwefelsäure in der ersten Waschflasche perlt, entströmt dem Ableitungsrohr kein Gas. Das Barytwasser beziehungsweise Kalkwasser wird nicht verändert.

Erläuterung: Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid beziehungsweise ihre wäßrigen Lösungen absorbieren Kohlendioxid unter Bildung der Alkalimetallkarbonate:



24 Die Reaktionswärme bei Neutralisation

- 4 Thermosflaschen oder Dewar-Gefäße, mehrere Meßzylinder (100 ml), 4 Thermometer mit 0,1- oder 0,5-Gradeinteilung Kalilauge (2 n), Salzsäure (2 n), Salpetersäure (2 n)*
- 3 Thermosflaschen oder Dewar-Gefäße, mehrere Meßzylinder, 3 Thermometer mit 0,1- oder 0,5-Gradeinteilung Natronlauge (4 n), Kalilauge (4 n), Ammoniaklösung (4 n), Salzsäure (4 n), Äthansäure (4 n, Essigsäure)*
- 2 Erlenmeyerkolben (250 ml) oder unversilberte Dewar-Gefäße, Thermometer mit 0,1- oder 0,5-Gradeinteilung, Chlorwasserstoffentwickler mit Gasableitungsrohr Kalilauge (2 n), Salzsäure (2 n), Lackmuslösung*

Vorbereitende Arbeiten: Sämtliche zu den Versuchen notwendigen Geräte und Chemikalien müssen 24 Stunden vorher in den Unterrichtsraum gebracht werden, damit sie die Temperatur des Raumes annehmen. Andernfalls erhält man falsche, für eine quantitative Auswertung nicht verwendbare Werte.

Durchführung a: Man mißt zunächst die Temperatur von 100 ml 2n-Natronlauge und 100 ml 2n-Salzsäure und berechnet das arithmetische Mittel, falls die Temperaturen nicht übereinstimmen. Dann schüttet man beide Flüssigkeiten in ein DEWAR-Gefäß beziehungsweise eine Thermosflasche und mißt unter Rühren mit dem Thermometer den Temperaturanstieg.¹

Ebenso verfährt man mit

100 ml 2n-Kalilauge und 100 ml 2n-Salzsäure,
100 ml 2n-Natronlauge und 100 ml 2n-Salpetersäure,
100 ml 2n-Kalilauge und 100 ml 2n-Salpetersäure.

Ergebnis: Die Temperaturerhöhung hat bei allen 4 Messungen annähernd den gleichen Wert und beträgt etwa 13 Grad.

Durchführung b: In gleicher Weise wie bei Durchführung a läßt man

100 ml 4n-Kalilauge mit 100 ml 4n-Salzsäure,
100 ml 4n-Natronlauge mit 100 ml 4n-Salzsäure und
100 ml 4n-Ammoniaklösung mit 100 ml 4n-Äthansäure
reagieren.

Ergebnis: Die Temperaturerhöhungen sind bei der Mischung von Kalilauge und Salzsäure sowie bei der Mischung von Natronlauge und Salzsäure gleich. Die Erhöhung beträgt etwa 29 bis 30 Grad. Im Gegensatz dazu beträgt die Temperaturerhöhung beim Zusammengießen von Ammoniaklösung und Äthansäure nur etwa die Hälfte des Wertes der zwei ersten Versuche.

Durchführung c:

1. In einem Erlenmeyerkolben oder in einem nicht versilberten DEWAR-Gefäß versetzt man 100 ml 2n-Kalilauge mit einigen Tropfen Lackmuslösung, stellt die Temperatur fest und mischt 100 ml 2n-Salzsäure dazu, deren Temperatur zuvor ebenfalls geprüft wurde. Durch erneutes Ablesen stellt man die Temperaturerhöhung fest.

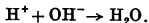
2. In einem Erlenmeyerkolben werden 100 ml 2n-Kalilauge mit einigen Tropfen Lackmuslösung versetzt, die Temperatur festgestellt und ein kräftiger Chlorwasserstoffstrom so lange eingeleitet, bis der Äquivalenzpunkt erreicht ist. Nun ermittelt man wiederum die Temperaturerhöhung.

Ergebnis: Die Temperaturerhöhung bei Durchführung c 2 beträgt etwa das $2\frac{1}{2}$ fache der Temperaturerhöhung bei Durchführung c 1.

Erläuterungen zu a bis c: Die Experimente zeigen, daß die Reaktionswärme bei der Neutralisation verdünnter Lösungen starker Säuren mit verdünnten Lösungen starker Laugen den gleichen Wert haben. Er beträgt 13,7 kcal je Grammäquivalent. Bei unseren Versuchen wird dieser Wert meist nicht ganz erreicht.

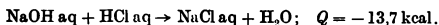
¹ Die Differenz zwischen den arithmetischen Mitteln der Temperaturen der jeweiligen Reaktionspartner vor der Reaktion und der Temperatur des Reaktionsproduktes.

Die Reaktionswärmen stimmen überein, weil das Wesen der Neutralisation in der Reaktion der (in wäßrigen Lösungen starker Säuren beziehungsweise Laugen annähernd frei beweglichen) Wasserstoff-Ionen mit den Hydroxid-Ionen besteht:



Es ist also unwesentlich, welche Säure mit welcher Lauge reagiert. Eine stark negative Abweichung von den ermittelten Reaktionswärmen ergab sich beim Mischen von Ammoniaklösung mit einem äquivalenten Volumen Äthansäure. Der geringere Wert bei der Neutralisation schwacher Säuren durch schwache Basen läßt sich wie folgt erklären: Die Moleküle der schwach dissoziierten Verbindungen müssen in dem Maße nachdissoziieren, in dem die Wasserstoff- und die Hydroxid-Ionen durch die Neutralisation verbraucht werden. Die gemessene Reaktionswärme ist gleich der normalen Reaktionswärme (13,7 kcal) minus der Reaktionswärme, die für die Nachdissoziation der schwachen Säure oder Base charakteristisch ist.

Eine stark positive Abweichung ergab sich bei Durchführung c 2. Da bei Lösungsprozessen in der Regel Wärme frei wird, ist die Zustandsform der reagierenden Stoffe für den thermischen Endeffekt einer Reaktion von Bedeutung. In der Durchführung c 2 addiert sich zu der Reaktionswärme des Versuchs c 1 in Höhe von 13,7 kcal noch ein Betrag von 17,4 kcal als Lösungswärme von Chlorwasserstoff in Wasser:



Bemerkung: Die quantitative Auswertung der Versuche ist sehr einfach. Vernachlässigt man den Wärmebetrag, der auf die Apparatur übergeht, so erhält man beispielsweise bei Durchführung a aus der Temperaturdifferenz direkt die molare Reaktionswärme für die Neutralisation.

25 Elektrolyse von Natronlauge

Allgemeine Vorbemerkungen zur Elektrolyse: In der Unterrichtspraxis hat sich eine Reihe verschiedener Apparaturen bewährt. Am gebräuchlichsten ist der HOFMANNsche Wasserzersetzungsgenerator. Er ermöglicht besonders vorteilhaft, gasförmige Elektrolyseprodukte nachzuweisen. Will man jedoch die Veränderung der Elektrolytflüssigkeit untersuchen, so eignet sich das Gerät der Durchführung b recht gut. Die Durchführungen c und d benutzen Behelfsapparaturen, die man bei Schülerversuchen oder in Arbeitsgemeinschaften anwenden kann.

Besondere Überlegungen erfordert die Wahl des Elektrodenmaterials. Außer bei Chloriden und bei Salzsäure kann mit Platinelektroden gearbeitet werden. Bei der Elektrolyse von Natronlauge können Nickel- oder Eisenlektroden die Platinelektroden ersetzen. Allerdings darf die Lauge nicht zu konzentriert sein. Zur Elektrolyse von Salzsäure oder Chloriden verwendet man Kohlenelektroden, die man aus Taschenlampenbatterien gewinnen kann. Bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure werden, sofern man kein Platinblech zur Verfügung hat, eine Kohlenkatode und eine Bleianode verwendet. Man benutzt hierzu das käufliche Blei in Stangen oder gießt sich die Bleistangen selbst. Sehr verdünnte Säuren kann man mit Nickelelektroden

elektrolysieren (außer Salzsäure). Gut eignen sich nach VOLLRATH¹ auch die Elektrodenbleche verschiedener Radioröhren. M. PROHL, schlägt in Anlehnung an FEDOSSEJEW² als Elektrodenmaterial die Haltedrähte von Glühlampen vor³, die aus einer Eisen-Nickel-Legierung mit Kupferüberzug bestehen.

Lösungen, die Chlorid-Ionen enthalten, dürfen nicht oder nur kurze Zeit mit Platinelektroden elektrolysiert werden, da das Platin stark angegriffen wird.

Als Stromquelle wird in der Unterrichtspraxis meist das Stromversorgungsgerät (RFT-Gerät) verwandt, das für die meisten Zwecke ausreicht. Für größere Stromstärken ist es günstig, mehrere Bleiakkumulatoren bereitzuhalten. Allerdings verlangen Bleiakkumulatoren eine sorgfältige Wartung. Sie müssen alle vier Wochen frisch aufgeladen und bei Nichtbenutzung von Zeit zu Zeit entladen und wieder frisch aufgeladen werden. Günstiger ist es deshalb, Nickel-Kadmiumbatterien zu verwenden. Sehr gut eignen sich beispielsweise Nickel-Kadmium-Motorradbatterien. In diesem Falle ist es lediglich nötig, in Abständen von etwa einem Jahr entsprechend der beiliegenden Beschreibung die Elektrolytflüssigkeit (in diesem Falle Kalilauge) nachzufüllen. Noch günstiger ist die Verwendung von Nickel-Kadmiumelementen für Elektronenblitzgeräte. Im Handel sind gasdichte Nickel-Kadmiumbatterien (4,8 V/2 A) für Elektronenblitzgeräte zu erhalten, von denen bei Bedarf mehrere neben- oder hintereinandergeschaltet werden können.

- a) Hofmannscher Wasserzersetzungsgesetzapparat mit Platin-, Nickel- oder Eisenelektroden, Glasröhre, zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, Glaswolle, 2 einfach durchbohrte Stopfen, Brenner, Verbindungsdrähte, Gleichstromquelle, Stativmaterial
Natronlauge (verd.), Phenolphthaleinlösung, Holzspan
- b) 2 graduierte Röhren oder Reagenzgläser, Stativ, Bürettenklemme, Becherglas oder flacher Standzylinder, 2 Gummistopfen, UKW-Antennendraht (gemäß Abbildung 22 als Elektroden hergerichtet), Stromversorgungsgerät, 2 Bananenstecker, Stativmaterial
Natronlauge (verd.), Phenolphthaleinlösung
- c) Weites U-Rohr mit seitlichen Ansätzen, 2 einfach durchbohrte Gummistopfen, 2 Platin-, Nickel- oder Eisenelektroden, 2 Glasröhrchen (zur Spitze ausgezogen), 2 Schlauchverbindungen, 2 Bechergläser, 2 Reagenzgläser, Stativmaterial, Brenner, Holzspan, Verbindungsdrähte, Stromversorgungsgerät
Natronlauge (verd.)
- d) 2 Reagenzgläser mit möglichst weitem seitlichen Ansatz, T-förmig gebohrter Stopfen (siehe Abb. 24), Niveauröhr (Glasrohr, einseitig verjüngt), 2 durchbohrte Gummistopfen, Kristallsierschale, Verbindungsdrähte, Eisenelektroden (-nägeln), Stromversorgungsgerät
Natronlauge (verd.)

Durchführung a: Ein HOFMANNscher Wasserzersetzungsgesetzapparat mit Platin-, Nickel- oder Eisenelektroden wird mit verdünnter Natronlauge gefüllt, der einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt sind. Die Elektrolyse wird mit Gleichstrom von 10 V durchgeführt. Nach einer Elektrolysedauer von etwa 5 bis 10 Minuten öffnet man beide Hähne, bis die angesammelten Gase völlig abgeströmt sind, und schließt sie dann gleichzeitig. Nun wird auf den Anodenschenkel eine kleine Glasröhre mit Hilfe

¹ Vollrath, S.: Chemie in der Schule, 1956, Heft 6, Seite 283.

² Fedossejew, R. N.: Mathematik, Physik und Chemie in der Schule, 1953, Heft 9, Seite 473.

³ Prohl, M.: Chemie in der Schule, 1957, Heft 5, Seite 227.

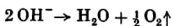
eines Korkstopfens aufgesetzt (Abb. 21), in deren unteren Teil ein lockerer Glaswollebausch gedrückt ist. Auf den Katodenschenkel setzt man mit Hilfe eines Korkstopfens oder einer kurzen Schlauchverbindung ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, das mit Glaswolle gefüllt ist. Die Elektrolyse wird fortgesetzt, bis sich größere Gasmengen in den Schenkeln angesammelt haben. Nach Abschalten des Stromes wird

1. das Gasvolumen in beiden Schenkeln abgelesen,
2. der Hahn des Katodenschenkels geöffnet und das ausströmende Gas entzündet,
3. der Hahn des Anodenschenkels geöffnet und in die Glasröhre ein glimmender Span getaucht.

Ergebnis: Im Katodenschenkel hat sich doppelt soviel Gas angesammelt als im Anodenschenkel.

Das Gas im Katodenschenkel brennt mit schwach blauer Flamme ab (Wasserstoff). Das Gas im Anodenschenkel fördert die Verbrennung (Sauerstoff).

Erläuterung: Die Vorgänge an der Katode lassen sich aus den Erläuterungen bei Versuch 16 ersehen. An der Anode werden Hydroxid-Ionen gemäß der Gleichung:



entladen.

Bemerkung: Das erwartete Volumenverhältnis $2 \text{H}_2 : \text{O}_2 = 2 : 1$ läßt sich erst demonstrieren, nachdem die Elektrolyse länger gelaufen ist. Dies rührt von der unterschiedlichen Löslichkeit des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in der Elektrolytflüssigkeit her. Löslichkeit in Wasser bei 20°C : $\text{H}_2 = 0,0016 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$,

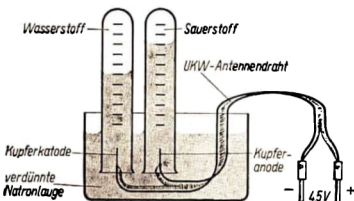
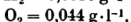


Abb. 22 Elektrolyse von Natronlauge im Becherglas

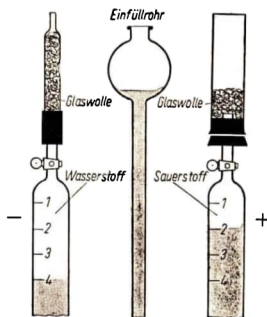


Abb. 21 Zusatzgeräte zum HOFMANNschen Wasserzersetzungsapparat bei der Elektrolyse von Natronlauge

Ein großer Teil des entstehenden Sauerstoffs löst sich zunächst in der Elektrolytflüssigkeit. Erst wenn die Elektrolytlösung im Anodenschenkel mit Sauerstoff gesättigt ist, erzielt man günstigere Resultate. Kohlenanoden dürfen bei diesem Versuch nicht verwendet werden, da der entstehende Sauerstoff mit dem Kohlenstoff reagiert und sich zum Teil darin auflöst. Auch nach längerer Zeit erhält man in diesem Falle keine brauchbaren Ergebnisse.

Durchführung b: Zwei graduierte Röhren (Eudiometerrohre, im einfachsten Falle mit Fettstift graduierte Reagenzgläser) tauchen in ein Becherglas oder in einen flachen, mit verdünnter Natronlauge zu einem Drittel gefüllten Standzylinder. Dann stellt man sich aus einem Stück UKW-Antennendraht die Stromzuleitung und zugleich die Elektroden her (Abb. 22). Dazu wird die Isolierung an beiden Seiten etwa 10 cm lang aufgeschnitten. Die Enden des Kupferdrahtes werden sorgfältig von der Isolierung gesäubert. An der einen Seite verbindet man die blanken Kupferdrähte mit 2 Bananensteckern. Die beiden anderen Enden können zusätzlich noch vernickelt werden, indem man sie in eine Nickelsulfatlösung bringt und als Katode schaltet. Nun werden die beiden Zweigleitungen in die graduierten Röhren gesteckt und an das Stromversorgungsgerät angeschlossen. Zum Nachweis des entstandenen Wasserstoffs und Sauerstoffs verschließt man die beiden Röhren, indem man sie auf Gummistopfen setzt, die man vorher in das Becherglas beziehungsweise den Standzylinder hineingebracht hat.

Die Röhren können nun aus der Elektrolytlösung herausgenommen und die entstandenen Gase und die Veränderungen in der Elektrolytlösung wie in einem gewöhnlichen Reagenzglas nachgewiesen werden.

Durchführung c: Ein U-Rohr mit seitlichen Ansätzen wird bis etwa 2 cm unter die Ansatzrohre mit verdünnter Natronlauge gefüllt und an einem Stativ befestigt. Die Elektroden werden durch dichtsitzende, durchbohrte Gummistopfen von oben her in die Schenkel eingeführt (Abb. 23).

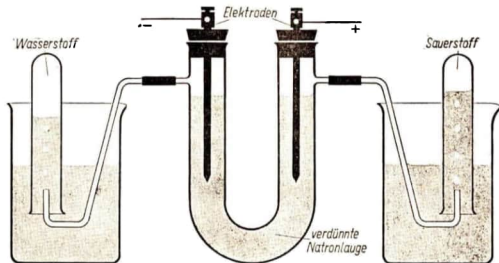


Abb. 23 Elektrolyse von Natronlauge im U-Rohr

Die Ansatzstutzen verbindet man durch Schlauchverbindungen mit Gasableitungsrohren, die am Grunde aufwärts gebogen sind und in Bechergläser reichen. Diese werden mit Wasser gefüllt. Der Elektrolyse-Apparat wird in Betrieb gesetzt. Um die Luft im Apparat zu vertreiben, läßt man die entweichenden Gase ungehindert im Wasser hochperlen. Erst nach einigen Minuten werden mit Wasser gefüllte und mit den Daumen verschlossen gehaltene Reagenzgläser gleichzeitig über die Gasableitungsrohre gestülpt. Man läßt die Elektrolyse laufen, bis eines der beiden Gläser

nahezu mit Gas gefüllt ist und unterbricht dann den Strom.

Die beiden Gasvolumina werden verglichen, durch Abbrennen des Gases beziehungsweise durch Entflammen eines glimmenden Holzspanes als Wasserstoff beziehungsweise Sauerstoff identifiziert.

Durchführung d: Zwei Reagenzgläser mit möglichst weiten seitlichen Ansätzen werden gemäß Abbildung 24a in einen T-förmig durchbohrten Stopfen eingesetzt. In die mittlere Bohrung des Stopfens kommt ein Niveauröhr. Man dreht die Reagenzgläser um die Achse der seitlichen Ansätze („Drehachse“ in Abb. 24) derart, daß sie gefüllt werden können. Dann verschließt man sie mit Gummistopfen, in die die Elektroden eingepaßt sind. Nun werden die Reagenzgläser gemäß der Abbildung 24b so gedreht, daß die Böden nach oben zeigen. Man schaltet den Strom ein.

Sind genügend Gase entstanden, so stellt man eine Kristallisierschale unter den Apparat und dreht die Reagenzgläser wieder um 180°. Man löst ein Glas von dem T-förmig gebohrten Stopfen und verschließt den seitlichen Ansatz mit dem Daumen. Dabei fließt der Elektrolyt aus dem Niveauröhr in die Kristallisierschale ab. Nun löst man auch das andere Reagenzglas ab und kann den entstandenen Wasserstoff beziehungsweise den Sauerstoff nachweisen.

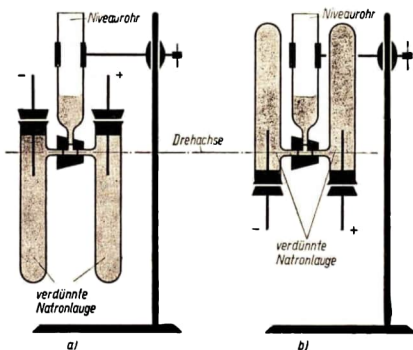


Abb. 24 Behelfsmäßiger Zersetzungsapparat für Elektrolyse von Natronlauge a) Füllstellung b) Betriebsstellung

Alkalimetallperoxide

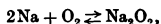
26 Oxydation der Alkalimetalle zu Alkalimetallperoxiden

*Aluminiumblech, Tiegelzange, Bunsenbrenner
Natrium, Kalium*

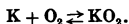
Durchführung: An einer Rinne aus Aluminiumblech werden die Enden nach oben gebogen. Dann erhitzt man in der Rinne ein erbsengroßes Stück Natrium beziehungsweise Kalium direkt über der Flamme unter dem Abzug. Sobald das Metall zu schmelzen beginnt, wird die Rinne langsam bewegt, damit sich das geschmolzene Metall flach ausbreitet und mit genügend Sauerstoff der Luft in Berührung kommt.

Ergebnis: Die Alkalimetalle (außer Lithium) bilden beim Erhitzen an der Luft Peroxide, während bei allen anderen Metallen Oxide entstehen. Das Natrium verbrennt unter starker Lichtentwicklung mit intensiv gelber, das Kalium mit violetter Flamme. Da das Aluminiumblech die Wärme ableitet, wird die Gegenreaktion, der Zerfall der Peroxide, verhindert. Ein Teil derselben wirbelt in die Luft, während der größere Teil eine feste, höckerige Masse auf dem Blech bildet. Sie verbindet sich mit dem Wasserdampf der Luft und zerfließt.

Erläuterung:



Natrium-
peroxid
(gelb)



Kalium-
peroxid
(orange)

Reaktion der Alkalimetallperoxide mit Wasser 27

Reagenzglas, Eiswasser, Holzspan

Indigolösung, Natriumperoxid, Kaliumperoxid bzw. das Reaktionsprodukt von Versuch 26, Titanoxidsulfatlösung, Schwefelsäure (verd.), Lackmuspapier

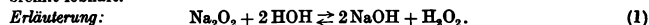
Durchführung: Man füllt ein Reagenzglas zur Hälfte mit Eiswasser und wirft unter Umschütteln einige Körnchen des Reaktionsproduktes von Versuch 26 (bzw. einige Körnchen Natriumperoxid) hinein.

Vorsicht! Man achte darauf, daß die verwendete Reaktionsmasse frei von unverbranntem Natrium ist!

Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und Titanoxidsulfatlösung hinzugegeben.

Schließlich wiederholt man den Versuch in Wasser mit Raumtemperatur.

Ergebnis: In beiden Fällen zeigt eine Gelbfärbung Wasserstoffperoxid an. Wird das Wasser nicht genügend gekühlt, so kann Wasserstoffperoxid sehr bald nicht mehr nachgewiesen werden, da es sofort zerfällt. Im eisgekühlten Wasser findet nur eine geringe, im Wasser mit Raumtemperatur eine starke Gasentwicklung statt. Man prüft das entstehende Gas mit einem glimmenden Span; dieser flammt auf und brennt lebhaft.



Der Lösungsvorgang ist exotherm; die dadurch hervorgerufene Temperaturerhöhung bewirkt, falls man nicht mit Eis kühlt, den Zerfall von Wasserstoffperoxid:



Durch die gleichzeitig in der Lösung entstandenen Hydroxid-Ionen wird der Zerfall noch katalytisch beschleunigt.



Bemerkung: Auf Grund obiger Reaktion werden natriumperoxidhaltige Produkte unter dem Namen Oxon in Atemgeräten verwendet, da sie gleichzeitig Sauerstoff abgeben und mit dem gebildeten Natriumhydroxid Kohlendioxid binden (s. Versuch 23!).

Die Bildung von Wasserstoffperoxid läßt sich durch Farbumschlag leicht demonstrieren, wenn man das Reaktionsprodukt des Versuches 26 beziehungsweise Natriumperoxid in stark verdünnter Indigolösung löst. Durch Oxydation wird der Indigofarbstoff gebleicht.

28 Natriumperoxid als Oxydationsmittel

- a) Vogelfeder, feuerfeste Unterlage (Stein), Pipette
Natriumperoxid, Sägespäne (bzw. Filtrierpapier), Wasser
- b) Vogelfeder, feuerfeste Unterlage (Stein), Pipette
Natriumperoxid, Aluminiumpulver, Wasser

Durchführung a: Mit einer Vogelfeder mischt man vorsichtig etwa 15 g Natriumperoxid mit dem halben Volumen Sägespäne, schüttet das Gemisch auf eine feuerfeste Unterlage (Stein) und läßt aus einer Pipette einige Milliliter Wasser auftropfen.

Ergebnis: Natriumperoxid wird zersetzt; es entsteht Sauerstoff. Die Masse entzündet sich und verbrennt.

Bemerkung: Wenn Sägespäne fehlen, gibt man frisch bereitetes Natriumperoxid (Versuch 26) direkt auf Filtrierpapier und fügt einige Wassertropfen hinzu. Die Masse glüht auf. Das Papier verkohlt teilweise.

Durchführung b: Man mischt sehr vorsichtig gleiche Volumina Natriumperoxid und trockenes Aluminiumpulver mit Hilfe einer Vogelfeder, schüttet das Gemisch auf eine feuerfeste Unterlage und läßt aus einer Pipette einige Milliliter Wasser auftropfen.

Ergebnis: Das Gemisch entzündet sich und verpufft.



Gefahrenhinweis: Da Natriumperoxid leicht und unter starker Wärmeentwicklung Sauerstoff abgibt, verkohlen organische Substanzen im Gemisch mit festem Natriumperoxid. Dieses ist also feuergefährlich. Schon beim Herstellen solcher Gemische, besonders aber beim Erwärmen oder nach Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure, können heftige Explosionen auftreten. Die beim Sprechen entstehenden Feuchtigkeits-tröpfchen können bereits die Reaktion auslösen!

Bemerkung: Um die Feuergefährlichkeit zu zeigen, kann man einen Teil des Gemisches an feuchter Luft einige Zeit (aber nicht ohne Aufsicht!) liegenlassen. Es erfolgt Selbstentzündung. Die Zeit bis zur Entzündung hängt vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft ab.

Elektrolyse von Natriumchloridlösung — Bildung von Natriumhypochlorit 29

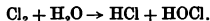
Der Versuch zeigt auch die Bedeutung von Diaphragma, Glocke und Quecksilber bei den technischen Verfahren der Alkalichloridelektrolyse (Versuche 16, 17 und 18).

*Becherglas (200 ml, hohe Form), 2 Graphitelektroden, Stromversorgungsgerät, Stromzuleitungen, Stativ, Strommeßgerät, Wasserbehälter (pneumatische Wanne)
Natriumchlorid, Kalziumchlorid, Indigolösung, Kaliumjodidlösung, Lackmuspapier*

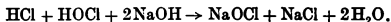
Durchführung: Man löst 20 g Natriumchlorid in 100 ml Wasser, gibt bei Unterrichtsversuchen zur Erhöhung der Ausbeute 0,5 g Kalziumchlorid zu, füllt die Lösung in ein 200-ml-Becherglas und setzt dieses in einen größeren Wasserbehälter (pneumatische Wanne oder dgl.), der mit Kühlwasser gefüllt ist. Während des Versuches soll die Temperatur 25 °C nicht übersteigen. Man taucht nun die zwei Elektroden derart in die Flüssigkeit, daß sich die Katode am Grunde und die Anode im oberen Teil der Lösung befindet. Unter Zwischenschalten eines Strommeßgerätes werden die Elektroden mit dem Stromversorgungsgerät verbunden. Die Stromstärke regelt man so, daß sie etwa $0,15 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ Katodenfläche beträgt.

Ergebnis: An der Katode entsteht Wasserstoff, der beim Aufsteigen gleichzeitig die Flüssigkeit bewegt. Das an der Anode gebildete Chlor reagiert mit der entstandenen Natronlauge unter Bildung von Natriumhypochlorit.

Erläuterung: Das an der Anode entstehende Chlor (s. Erläuterung bei Versuch 16) reagiert mit dem Lösungswasser unter Bildung von Salzsäure und unterchloriger Säure:



Diese beiden Säuren setzen sich mit der bei der Elektrolyse gleichfalls entstehenden Natronlauge zu Chlorid und Hypochlorit um:



Weiterführung: Die Prüfung der Lösung nach der Elektrolyse erfolgt

1. mit verdünnter Indigolösung,
2. mit verdünnter Kaliumjodidlösung,
3. mit Lackmuspapier.

Ergebnis:

1. Indigo wird gebleicht, die blaue Lösung färbt sich gelblich.
2. Jod wird abgeschieden.
3. Lackmusfarbstoff wird entfärbt.

Herstellung und Wirkung des Polreagenspapiers 30

*Filterpapier, Abdampfschale, Gleichstromquelle, Stromzuleitung
Natriumchloridlösung, Phenolphthaleinlösung*

Durchführung: Filtrierpapier wird in eine Lösung von Natriumchlorid getaucht, die mit alkoholischer Phenolphthaleinlösung versetzt ist. Dann trocknet man das Papier.

Anwendung des Polreagenspapiers: Das Polreagenspapier wird befeuchtet. Dann wird der Stecker mit den beiden Polen einer Gleichstromquelle auf das feuchte Papier aufgesetzt und der Strom eingeschaltet.

Ergebnis: Der negative Pol markiert sich durch Rotfärbung auf dem Papier.

Erläuterung: An der Katode bildet sich Natronlauge. Diese färbt Phenolphthalein rot.

31 Herstellung von Kältemischungen

a) Kolben, Thermometer, Glasstab

Kaliumchlorid (kristallisiert)

b) Kolben, Thermometer, Glasstab

Natriumchlorid, Schnee

c) Kolben, Thermometer, Mörtel mit Pistill, Glasstab

Salzsäure (konz.), Natriumsulfat

Durchführung a: Man löst 30 g kristallisiertes Kaliumchlorid möglichst rasch in 80 ml Wasser bei Raumtemperatur.

Ergebnis: Mit dem Thermometer stellt man eine Temperaturerniedrigung um etwa 11 Grad fest.

Durchführung b: Man mischt 100 g Natriumchlorid mit 300 g Schnee.

Ergebnis: Die Temperatur sinkt bis -21°C .

Erläuterung: Die Lösungswärme von Salzen in Wasser setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Zunächst werden in den Salzkristallen die Ionengitter abgebaut. Die Ionen werden frei beweglich. Dieser Vorgang ist endotherm. Bei der Anlagerung von Wasser an die wasserfreien Ionen wird die Hydratationswärme frei (exothermer Vorgang). Je nachdem, ob nun die Gitterenergie, die zum Abbau der Ionengitter verbraucht wird, oder die Hydratationswärme, die bei dem Entstehen der Hydrathüllen frei wird, überwiegt, ist die Lösungswärme eines Salzes negativ oder positiv. Nur Salze mit negativer Lösungswärme können zur Herstellung von Kältemischungen verwendet werden. Der Lösungsvorgang wird durch Umrühren möglichst beschleunigt, damit kein Wärmeaustausch mit der Umgebung erfolgt.

Durchführung c: Man mischt 25 g kristallisiertes Natriumsulfat (gepulvert) mit 50 ml konzentrierter Salzsäure.

Ergebnis: Die Temperaturerniedrigung beträgt etwa 25 Grad.

Erläuterung: Bei Salzhydraten beobachtet man häufig eine besonders große negative Lösungswärme. Hier sind die Ionen im Kristallgitter schon zum größten Teil hydratisiert, so daß beim Auflösen eines Salzhydrates der endotherme Vorgang des Gitterabbaues den exothermen Vorgang der Hydratisierung bei weitem überwiegt ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: $19\text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in Wasser). Wird Natriumsulfat-Dekahydrat nicht in Wasser, sondern in konzentrierte Salzsäure gebracht, so tritt nur der endotherme Effekt des Gitterabbaues in Erscheinung. Der Chlorwasserstoff löst sich sehr gut in Wasser und verhindert eine Hydratation der Ionen des Salzes. Zum Schluß liegt eine Suspension von wasserfreiem Natriumsulfat in Salzsäure vor.

Bemerkung: Weitere Kältemischungen:

1. Ammoniumnitrat und Wasser im Mengenverhältnis 3 : 5; Temperaturerniedrigung etwa 25 Grad.
2. Kalziumchlorid und Pulverschnee im Mengenverhältnis 3 : 2; Temperaturerniedrigung etwa 40 Grad.
3. Ammoniumchlorid, Natriumkarbonat und Wasser im Mengenverhältnis 2 : 3 : 6; Temperaturerniedrigung etwa 30 Grad.
4. Kohlendioxidschnee und Brennspritus¹.

Natriumsulfat

Elektrolyse einer Natriumsulfatlösung 32

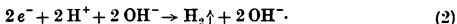
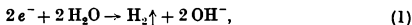
Hofmannscher Wasserzersetzungsapparat oder eine Behelfsapparatur (siehe Versuch 25!), Platin-, Nickel-, Kohlen- oder Eisenkatode, Platin- oder Bleianode (siehe auch Vorbemerkungen zu Versuch 25!), Stromversorgungsgerät, Stromzuleitungen Natriumsulfatlösung (verd.), Lackmus- und Phenolphthaleinlösung

Durchführung: Man elektrolysiert in einem HOFMANNschen Wasserzersetzungsapparat oder in einer Behelfsapparatur verdünnte Natriumsulfatlösung, der man einige Tropfen Phenolphthalein- und Lackmuslösung zugesetzt hat.

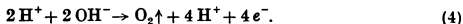
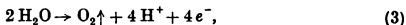
Ergebnis: An der Katode entsteht Wasserstoff. Die Phenolphthaleinlösung wird im Katodenschenkel durch die gleichzeitig entstehenden Hydroxid-Ionen gerötet.

An der Anode entsteht Sauerstoff. Ferner wird die Lackmuslösung im Anodenschenkel durch die gleichzeitig entstehenden Wasserstoff-Ionen gerötet.

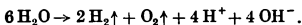
Erläuterung: Vorgänge an der Katode: Wie bei Versuch 16 beschrieben, wird der im Wasser gebundene Wasserstoff beziehungsweise die Wasserstoff-Ionen der Lösung an der Katode zu Wasserstoffatomen entladen, die sich paarweise zu Wasserstoffmolekülen verbinden:



Vorgänge an der Anode: An der Anode wird der im Wasser gebundene beziehungsweise in den Hydroxid-Ionen vorhandene Sauerstoff zu atomarem Sauerstoff oxidiert, wobei sich die Sauerstoffatome paarweise zu molekularem Sauerstoff verbinden:



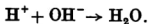
Bezieht man die Teilgleichungen (1) und (3) beziehungsweise (2) und (4) auf 4 Elektronen, so erhält man die Gleichung für den gesamten Vorgang:



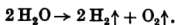
Katode Anode Anode Katode

¹ Weitere Kältemischungen (siehe auch: Tabellenbuch der Chemie, Volk und Wissen Volkseigener Verlag Berlin 1960, Seite 361).

Die an der Anode gebildeten Wasserstoff-Ionen werden während der Elektrolyse von der Katode angezogen, umgekehrt werden die an der Katode entstehenden Hydroxid-Ionen von der Anode angezogen. Die beiden Ionenarten nähern sich durch Diffusion und reagieren miteinander:



Läuft dieser Vorgang vollständig ab, so lautet die Gesamtgleichung für den obigen Vorgang:



Natriumhydrogenkarbonat

33 Ammoniak-Soda-Verfahren¹

Kippischer Apparat, 3 einfach durchbohrte Stopfen, doppelt durchbohrter Stopfen, dreimal rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr, Glasrohr (etwa 20 mm weit, 30 cm lang), Glasrohr (8 mm weit, 50 cm lang), Filtrierstutzen, Schlauchverbindungen, Glasrohr mit Hahn oder Glasrohr mit Schlauch und Quetschhahn, Bechergläser, Belüftungstein für Aquarien, Brenner, Trichter, Filtrierpapier, Exsikkator, Reagenzglas mit durchbohrtem Stopfen und Gasableitungsrohr, Glasstab, Gummigebläse

Natriumchlorid, Ammoniaklösung (konz.), Marmor, Salzsäure (mäßig verdünnt), Kalkmilch, Kalk- oder Barytwasser, Lackmuspapier, Salzsäure (konz.)

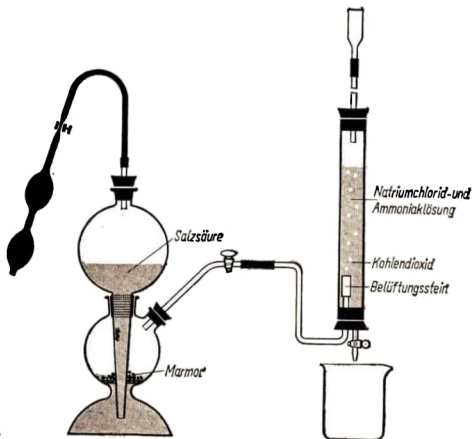


Abb. 25 Darstellung von Natriumhydrogenkarbonat

¹ Bratsch, P.: Mathematik, Physik und Chemie in der Schule, 1953, Heft 7/8, Seite 414.

Vorbereitende Arbeiten: Man mischt 230 ml einer gesättigten Kochsalzlösung (360 g feinkörniges Kochsalz in 1000 ml Wasser lösen) mit 95 ml einer 25%igen Ammoniaklösung¹.

Ferner wird ein KIPPScher Apparat zur Erzeugung von Kohlendioxid hergerichtet. Um das Gas mit einem Überdruck durch die Lösung im Reaktionsraum pressen zu können, verschließt man die obere Öffnung mit einem durchbohrten Stopfen und bringt ein Gummigebläse an (Abb. 25).

Dann wird der KIPPSche Apparat mit einem dreimal rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, das durch eine Schlauchverbindung an das Gaseinleitungsrohr anzuschließen ist. Das Gaseinleitungsrohr sitzt in einem doppelt durchbohrten Stopfen, der fest in den Reaktionsraum (Glasrohr) eingesetzt ist. Das Gaseinleitungsrohr reicht etwa 5 mm in den Reaktionsraum hinein und ist zur besseren Verteilung des Kohlendioxids mit einem Belüftungsstein für Aquarien verbunden. In der zweiten Bohrung des Gummistopfens befindet sich ein Glasrohr mit Hahn: Sein oberer Rand schneidet mit dem Gummistopfen ab.

Der Reaktionsraum wird nach oben durch einen durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der mit einem Glasrohr von 8 mm Weite und etwa einem halben Meter Länge verbunden wird. An das Glasrohr schließt sich noch ein Filtrierstutzen oder ein Analysentrichter an.

Durchführung: Man setzt die Apparatur zusammen, sorgt notfalls durch Drahtsicherungen dafür, daß alle Stopfen festsitzen und füllt den Reaktionsraum zu etwa vier Fünfteln mit der Lösung. Nun wird ein lebhafter Kohlendioxidstrom erzeugt. Die Gasgeschwindigkeit regelt man so, daß die Lösung im Steigrohr hochgerissen wird. Reicht der Gasdruck nicht aus, so betätigt man das Gummigebläse. Um die Abscheidung des Natriumhydrogenkarbonats zu beschleunigen, wird der Gasstrom mehrmals hintereinander unterbrochen. Dabei sammelt sich die Lösung jedesmal wieder im Reaktionsraum. Durch diesen Vorgang tritt offenbar eine besonders gute Durchmischung ein, was zum schnellen Ausfallen des Niederschlags führt.

Will man größere Mengen des Niederschlags erhalten, so läßt man das entstandene Reaktionsprodukt durch das Hahnrohr ablaufen und füllt die Apparatur mit neuer Lösung. Der Niederschlag wird abfiltriert und in einem Exsikkator bis zur nächsten Chemiestunde aufbewahrt.

Ergebnis: Durch Reaktion der Natrium-Ionen mit Hydrogenkarbonat-Ionen bildet sich das wenig lösliche Natriumhydrogenkarbonat.

Weiterführung:

a) Der entstandene Niederschlag wird, nachdem er filtriert und im Exsikkator getrocknet worden ist, in der nächsten Unterrichtsstunde in ein Reagenzglas gefüllt. Dieses wird durch einen Stopfen mit Gasableitungsrohr verschlossen, das in Kalk- oder Barytwasser eintaucht. Man erhitzt das Natriumhydrogenkarbonat und weist das entstehende Kohlendioxid und das gleichfalls entstehende Wasser nach.

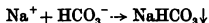
b) Man versetzt das Filtrat mit Kalkmilch und bringt über das Becherglas ein Stück

¹ Rheinboldt/Schmitz/du Mont: Chemische Unterrichtsversuche, Dresden und Leipzig 1951, Seite 282 ff.

rotes Lackmuspapier sowie einen Glasstab, an dem ein Tropfen konzentrierte Salzsäure haftet. Auf diese Weise wird das entstehende Ammoniak identifiziert.

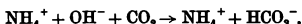
Erläuterung: Die Gewinnung von Natriumkarbonat nach dem Ammoniak-Soda-Verfahren beruht auf der geringen Löslichkeit des Natriumhydrogenkarbonats.

Aus einer Lösung, die sowohl Natrium-Ionen als auch Hydrogenkarbonat-Ionen in genügender Konzentration enthält, fällt gemäß der Gleichung:



Natriumhydrogenkarbonat aus.

Die Natrium-Ionen stammen beim technischen Verfahren aus der Salzsole, die zunächst einer mechanischen Reinigung unterzogen wird und zu diesem Zweck Absetzbehälter durchfließt. Die Hydrogenkarbonat-Ionen entstehen durch Auflösen von Kohlendioxid in der ammoniakalischen Salzsole:



Beim technischen Prozeß wird das Ammoniak durch Reaktion des Filtrats mit Kalkmilch wiedergewonnen und kann dem Prozeß erneut zugeführt werden (s. Weiterführung b). Das entstandene Natriumhydrogenkarbonat trennt man mittels Saugfiltern von der Lösung und führt es in Drehrohröfen geeigneter Konstruktion in Natriumkarbonat über:



Das Prinzip dieses Vorgangs ist in Weiterführung a zu finden. Das bei diesem Vorgang entstehende Kohlendioxid wird dem Prozeß ebenfalls wieder zugeführt.

Erdalkalimetalle

Magnesium

Darstellung von Magnesium

Darstellung des Magnesiums durch Schmelzflusselektrolyse 34

- a) Tonpfeife, Stricknadel, Bogenlichtkohle, einfach durchbohrter Stopfen, 2 Klemmen, Drähte, Strommeßgerät, Stellwiderstand, Gleichstromquelle, Stromzuleitungen, Stativ, 2 Brenner, Porzellantiegel, Dreifuß, Tondreieck, 2 Bechergläser, Glasstab, Gebläsebrenner
 Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid (bzw. Karnallit), Holzkohlepulver, Salzsäure (verd.), Äthanol (95% ig, Äthylalkohol), Sägespäne, Barytwasser
- b) Porzellantiegel (5 cm obere Weite), Stativmaterial, Tondreieck, Asbestpappe, Kupferdraht, Korkstopfen, Bogenlichtkohle, Eisenblech (1 cm breit), Kohlendioxidentwickler, Waschflasche, Schlauchverbindungen, rechtwinklig gebogenes Glasrohr, T-Stück, Strommeßgerät, Stellwiderstand, Gleichstromquelle, Stromzuleitungen, Brenner, Eisenstab, Dreifuß, Tondreieck, Porzellantiegel, Glasstab, Gebläsebrenner, 2 Bechergläser
 Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid (bzw. Karnallit), Salzsäure (verd.), Äthanol (95% ig, Äthylalkohol), Schwefelsäure (konz.), Flußspat (pulv.), Sägespäne, Barytwasser

Durchführung a (einfache Ausführung): Ein Gemisch von 20 g Magnesiumchlorid, 7,5 g Kaliumchlorid und 3 g Ammoniumchlorid wird in einen Porzellantiegel gefüllt und dieser auf dem Dreifuß in ein Tondreieck gesetzt. Nun schmilzt man das Salzgemisch über dem Gebläsebrenner, bis eine klare Schmelze entstanden ist. An Stelle des angegebenen Gemischs kann auch Karnallit, ein natürlich vorkommendes Doppelsalz von der Zusammensetzung $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, zum Niederschmelzen verwendet werden. Er enthält meist größere Mengen Magnesiumsulfat, die den normalen Ablauf der Schmelzflusselektrolyse ändern. Man muß das Magnesiumsulfat zunächst reduzieren, indem man Sägespäne oder Zucker in die Karnallitschmelze einrührt und diese einige Zeit auf dunkle Rotglut erhitzt. Die Reduktion muß solange fortgesetzt werden bis eine Probe der in Wasser gelösten Schmelze keine Sulfat-Ionen-Reaktion mehr gibt. Inzwischen bereitet man eine Tonpfeife nach Versuch 2, Durchführung a vor, befestigt sie an einem Stativ und erhitzt sie mit einem Bunsenbrenner. Dann wird die Schmelze in den erhitzten Pfeifenkopf gegossen, die Anode eingetaucht und Gleichstrom von 3 bis 6 A hindurchgeschickt (Schaltskizze Abb. 3b, Seite 11). Gleichzeitig bedeckt man die Schmelze mit einer dicken Schicht von ausgeglühtem Holzkohlepulver, um ein Übersäumen zu verhindern und einem Verbrennen des Magnesiums an der Luft vorzubeugen. Während der Reaktion wird der Pfeifenkopf weiter mit kleiner Brennerflamme erwärmt, damit die Schmelze während der Elektrolyse nicht erstarrt.

Nach einer Versuchsdauer von 20 Minuten schaltet man den Strom ab, zieht die Anode aus der Schmelze, läßt diese erkalten und zerschlägt die Tonpfeife.

Ergebnis: Am Pfeifengrund befinden sich kleine Magnesiumkugeln. Man taucht sie zur Reinigung kurz in stark verdünnte Salzsäure und bringt sie dann sofort in ein Becherglas unter Äthanol. In ihm kann keine oberflächliche Oxydation des Metalls erfolgen, so daß die silberglänzende Metalloberfläche erhalten bleibt.

Durchführung b (Unterrichtsversuch): Ein Porzellantiegel wird in ein Tondreieck gesetzt, das auf dem Eisenring eines Stativs liegt. Zum Schutz gegen Flammengase umgibt man den Tiegel an seinem oberen Rand mit einem etwa 8 cm hohen Zylinder aus Asbestpappe, der durch Kupferdraht zusammengehalten wird (Abb. 26a).

Nun schneidet man aus Asbestpappe eine Scheidewand, die in der Breite dem Durchmesser des Tiegels und des Zylinders entspricht, so daß sie sich an deren Innenwandung eng anlegt (Abb. 26b). Die Scheidewand sitzt auf dem Tiegelboden auf und ragt noch etwa 10 bis 12 cm über den Zylinder hinaus. Im untersten Teil wird sie mit zahlreichen engen Löchern versehen. In diesem Zustand ersetzt sie bei der Schmelzflußelektrolyse das Diaphragma. Dann wird ein größerer Korkstopfen in der Mitte senkrecht geteilt und in die eine Korkhälfte ein Kohlenstift als Anode und in die andere Hälfte ein 1 cm breites Eisenblech als Katode eingesetzt. Nun klemmt man die Asbestscheidewand zwischen die beiden Korkhälften und preßt diese mit einer Stativklemme zusammen. Die Elektroden werden zusammen mit der Scheidewand in Tiegel und Zylinder eingeführt und mit der Stativklemme am Stativ befestigt. Schließlich wird das Gasableitungsrohr eines Kohlendioxidentwicklers mit einer Waschflasche verbunden, die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist. Den Gasaustritt verbindet man mit einem T-Stück und einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr und befestigt sie derart am Stativ, daß die beiden Enden in die beiden Elektrodenkammern hineinragen. Während der Elektrolyse muß ständig ein mäßiger Kohlendioxidstrom in die Elektrodenkammern eintreten.

Aus der zusammengestellten Apparatur wird durch Senken und Drehen des Eisenrings am Stativ der Porzellantiegel seitlich herausgeschwenkt. Inzwischen schmilzt man etwa die doppelte Menge des gleichen Salzgemisches wie in Durchführung a

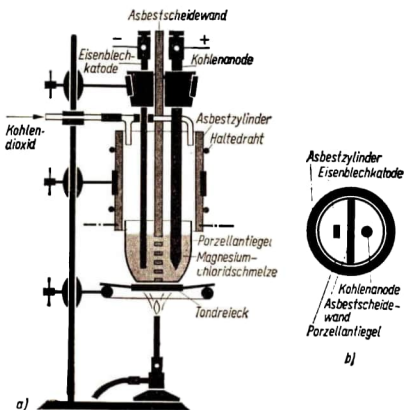


Abb. 26 Schmelzflußelektrolyse von Magnesiumchlorid

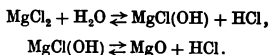
a) Versuchsanordnung

b) Querschnitt durch den Tiegel

über dem Gebläsebrenner, bis eine klare Schmelze entsteht, die gegebenenfalls noch von Sulfat durch Reduktion befreit werden muß. Dann wird sie in den Tiegel gefüllt, dieser mit der Schmelze schnell unter die Apparatur geschwenkt und in den Asbestzylinder eingeschoben, bis die Scheidewand auf dem Boden des Tiegels aufsitzt. Das Einsetzen des Tiegels muß so schnell geschehen, daß die Schmelze in der Zwischenzeit nicht erstarrt. Zuletzt wird der Strom eingeschaltet und 20 Minuten lang mit 20 V und 5 bis 6 A elektrolysiert. Während der Elektrolyse erwärmt man den Tiegel von unten her mit kleiner Flamme zusätzlich, um die Schmelze flüssig zu halten. Nach Beendigung der Elektrolyse wird der Tiegel wieder durch Tiefersetzen und seitliches Ausschwenken des Eisenringes aus der Apparatur herausgenommen und die Schmelze so kräftig weiter erhitzt, daß sie nicht erstarrt. Unter lebhaftem Umrühren mit einem Eisenstab trägt man Flußspatpulver in die Schmelze ein, wodurch sich das Magnesium kugelförmig zusammenballt. Dann läßt man die Schmelze erstarren, bricht die Magnesiumkugel heraus, taucht sie kurze Zeit in ein Becherglas mit stark verdünnter Salzsäure, um die oberflächliche Oxidschicht zu lösen, und bringt sie sofort unter Äthanol. Man erhält eine silberglänzende Magnesiumkugel von etwa 1 cm Durchmesser.

Erläuterung: Das Gelingen des Versuches hängt von einer sorgfältigen Vorbereitung des Elektrolyten ab.

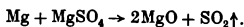
Magnesiumchlorid entsteht aus der wäßrigen Lösung stets als kristallwasserhaltige Verbindung $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Diese gibt beim Erhitzen auf etwa 180°C 4 Moleküle Kristallwasser ab; beim Erhitzen auf höhere Temperaturen bildet sich nicht das wasserfreie Chlorid, sondern das basische Salz und das Oxid:



Diese Reaktion wird durch Entwässerung in einer Chlorwasserstoffatmosphäre oder durch Zusatz von Ammoniumchlorid verhindert, das beim Erhitzen zersetzt wird:



Dabei muß für jedes Molekül Magnesiumchlorid 1 Molekül Ammoniumchlorid zugesetzt werden. Ammoniumchlorid setzt (ebenso wie Kaliumchlorid) gleichzeitig die Temperatur der Schmelze herab. Um die Schwierigkeiten bei der Magnesiumchlorid-Elektrolyse zu verringern, geht man in der Praxis von Karnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) als Rohstoff aus. Bereits bei 100°C schmilzt er zu einem Gemisch mit der Zusammensetzung $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zusammen, dessen völlige Entwässerung bei wesentlich niedrigeren Temperaturen erfolgt als die des reinen Magnesiumchloridhydrats. Der Karnallit enthält als Verunreinigung Magnesiumsulfat. Dieses setzt sich bei der Schmelzflußelektrolyse mit Magnesium unter Bildung des Oxids um:



Es entstehen Häutchen von Magnesiumoxid, die das Zusammenballen der sich bildenden kleinen Magnesiumtröpfchen zu einem größeren Tropfen verhindern. Damit

wird die Gewinnung des Metalls aus der Schmelze unmöglich gemacht. Zur Beseitigung des Sulfats wird die Schmelze nach der Entwässerung auf Rotglut gebracht und das Sulfat durch Kohlenstoff aus Holzkohlepulver, Sägespäne, Mehl oder Zucker reduziert. Ein Zusatz von Flußspatpulver unterstützt das Zusammenballen des abgeschiedenen Magnesiums, da Flußspat die Oberflächenspannung der Schmelze erheblich steigert und damit die Absonderung des geschmolzenen Metalls erleichtert.

Nachweis von Magnesium

Für den Nachweis von Magnesium eignen sich Lösungen von Magnesiumchlorid $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Magnesiumnitrat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder Magnesiumsulfat $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

35 Fällung von Magnesiumhydroxid

Reagenzgläser

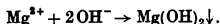
Magnesiumsalzlösung, Natronlauge, Kalilauge, Barytwasser, Ammoniaklösung

Durchführung: Magnesiumsalzlösung wird mit

- a) Natronlauge,
- b) Kalilauge,
- c) Barytwasser,
- d) Ammoniaklösung

versetzt.

Ergebnis: Weißes Magnesiumhydroxid wird gefällt:



Während die Fällung von Magnesiumhydroxid mit Natronlauge, Kalilauge und Barytwasser quantitativ erfolgt, bleiben bei Gegenwart von Ammoniumsalzen oder beim Fällern von Magnesiumhydroxid mit Ammoniaklösung allein stets Magnesium-Ionen gelöst. Gibt man vor der Fällung mit Ammoniaklösung noch Ammoniumsalze zur Magnesiumsalzlösung, so unterbleibt die Fällung vollständig.

Erläuterung: Die Löslichkeit des Magnesiumhydroxids $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei Raumtemperatur beträgt $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$. Aus diesem Wert läßt sich das Löslichkeitsprodukt $L_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ berechnen.

Da bei der Lösung von einem Molekül Magnesiumhydroxid ein Magnesium-Ion und zwei Hydroxid-Ionen entstehen, folgt für das Löslichkeitsprodukt:

$$L_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$L_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot (2 \cdot 1,4 \cdot 10^{-4})^2 \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$$

$$L_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 1,4 \cdot 4 \cdot 1,96 \cdot 10^{-12} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$$

Fügt man also zu einer Magnesiumsalzlösung so viel Natronlauge, daß die Konzen-

¹ Jander/Wendt: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Leipzig 1952, Seite 77.

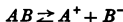
tration an Hydroxid-Ionen $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ beträgt, dann ergibt sich die Konzentration der Magnesium-Ionen aus der Beziehung

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{L_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{L_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{1} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Fällt man also das Magnesium in stark basischer Lösung als Hydroxid aus, so geht praktisch sämtliches Magnesium in den Niederschlag über; die Fällung des Magnesiums ist quantitativ. Bei Zusatz von Ammoniaklösung hingegen ist die Fällung nicht vollständig. Die Dissoziationskonstante des Ammoniumhydroxids $K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$ beträgt bei Raumtemperatur $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Die Konzentration an Hydroxid-Ionen einer wäßrigen Ammoniaklösung ist wesentlich geringer. Setzt man einer solchen Lösung noch Ammoniumsalze zu, so entstehen weitere Ammonium-Ionen, wodurch die Konzentration der Hydroxid-Ionen gemäß dem Massenwirkungsgesetz noch weiter verringert wird. So kann schließlich die Fällung ganz ausbleiben. Daneben bilden Magnesium-Ionen in wäßriger Lösung mit Ammoniak lösliche Komplexe, wodurch die Konzentration der Magnesium-Ionen weiter verringert wird.

Bemerkung: Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß das Massenwirkungsgesetz für Elektrolytlösungen nicht exakt gilt. Dies rührt daher, daß infolge der gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Ionen eine wichtige Bedingung für die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes — die freie, regellose Bewegung der Moleküle beziehungsweise Ionen — nicht zutrifft. Für die elektrolytische Dissoziation eines beliebigen Stoffes nach dem Schema



ergibt der Quotient

$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

keinen streng konstanten Wert. Die Abweichungen sind um so größer, je größer die Anfangskonzentration AB und je größer der Wert K ist.

Eine wirkliche Konstante erhält man, wenn statt mit den Konzentrationen mit den Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer und Reaktionsprodukte gerechnet wird.

Mit abnehmender Konzentration nähern sich die Aktivitäten den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer. Man kann also bei stark verdünnten Lösungen weiterhin mit Konzentrationen rechnen, ohne zu Fehlschlüssen zu kommen.

Fällung von Magnesiumammoniumphosphat 36

a) Reagenzgläser

Magnesiumsalzlösung, Ammoniumchloridlösung, Ammoniaklösung, Dinatriumhydrogenphosphatlösung (bzw. Natriumammoniumhydrogenphosphatlösung oder Diammoniumhydrogenphosphatlösung)

b) Tiegelzange, Bunsenbrenner, Mikroskop, Objektträger, Glasstab, Reagenzgläser

Magnesiumsalzlösung, Ammoniumchlorid, Ammoniaklösung

Durchführung a: Zu der Untersuchungsflüssigkeit gibt man etwa die Hälfte des Volumens Ammoniumchloridlösung und setzt Ammoniaklösung bis zur deutlich

alkalischen Reaktion zu. Falls sich hierbei die Flüssigkeit durch Abscheidung von Magnesiumhydroxid trübt, wird dieses durch Zusatz von Ammoniumchlorid wieder gelöst. Dann setzt man tropfenweise eine Lösung von Dinatriumhydrogenphosphat oder Natriumammoniumhydrogenphosphat zu.

Ergebnis: Magnesium-Ionen werden bei Gegenwart von Ammoniumsalzen und Ammoniak als kristallines weißes Magnesiumammoniumphosphat $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gefällt.

Erläuterung: $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$.

Durchführung b (Mikrochemischer Nachweis): Wenn ein Mikroskop zur Verfügung steht, sollte man nicht versäumen, den mikrochemischen Nachweis zu führen.

Ein Tropfen Untersuchungsflüssigkeit wird mit Ammoniumchlorid, Ammoniaklösung und Dinatriumhydrogenphosphatlösung versetzt und auf dem Objektträger leicht erwärmt.

Ergebnis: Es bilden sich scherenartig geformte, x-förmige farblose Kristallskelette (Abb. 27), die einen Winkel von 60° einschließen.

Bemerkung: Will man gute Kristalle erhalten, so vermeide man das Arbeiten mit zu stark konzentrierten Lösungen!

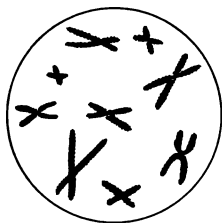


Abb. 27 Kristalle von Magnesiumammoniumphosphat unter dem Mikroskop

Eigenschaften des Magnesiums

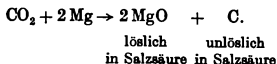
37 Reduktion von Kohlendioxid durch Magnesium

*Kohlendioxidentwickler, trockenes Reagenzglas, Reagenzglashalter, Bunsenbrenner, Wattebausch, Trichter, Filtrierpapier, kleiner Erlenmeyerkolben
Magnesiumpulver, Salzsäure*

Durchführung: Man gibt etwa 1 cm^3 Magnesiumpulver in ein trockenes Reagenzglas, füllt dieses mit Kohlendioxid und verschließt es locker mit einem Wattebausch. Dann wird es mit dem Reagenzglashalter gefaßt und in der Brennerflamme erhitzt. Nach der Reaktion läßt man das Reaktionsprodukt abkühlen, übergießt es mit einer geringen Menge Salzsäure und filtriert anschließend.

Ergebnis: Auf dem Filtrierpapier bleibt Kohlenstoff zurück.

Erläuterung: Kohlendioxid wird durch Magnesium reduziert:



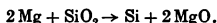
Bemerkung: Das Reagenzglas kann nur einmal benutzt werden, da auch die Kieselsäure des Glases zum Teil durch Magnesium reduziert wird (Versuch 38).

*Schwerschmelzbares Reagenzglas, Reagenzglashalter, Eisenschale, Dreifuß, Tondreieck, Bunsenbrenner
feiner Seesand oder Kieselgur, Magnesiumpulver*

Durchführung: Kieselgur oder feiner Seesand wird gut durchgeglüht und nach dem Abkühlen mit der doppelten Menge Magnesiumpulver vermischt. Man füllt das Gemisch in ein schwerschmelzbares Reagenzglas und erhitzt es.

Ergebnis: Das Gemisch verbrennt mit weißem Licht. Eine grauschwarze Masse bleibt zurück.

Erläuterung: An den Glaswänden setzen sich metallisch glänzende, kleine Kristalle von Magnesiumsilizid Mg_2Si ab, die bei Zersetzung an der Luft selbstentzündliche Silane bilden. Die Hauptmenge reagiert entsprechend der Gleichung:



Mit Salzsäure, in der Magnesiumoxid und Magnesiumsilizid löslich sind, Silizium dagegen unlöslich ist, kann man das Silizium aus dem Reaktionsgemisch abtrennen.

Reduktion von Metalloxiden durch Magnesium 39

Nur als Lehrerdemonstrationsversuche geeignet und nur bei Vorhandensein einer Schutzscheibe durchführbar!



*Eisentiegel, Brenner, Dreifuß
Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid, Zinkoxid, Zinn(II)-oxid, Quecksilber(II)-oxid, Magnesiumpulver*

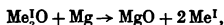
Durchführung: Man mischt

- a) 1,8 g Kupfer(I)-oxid Cu_2O ,
- b) 1,0 g Kupfer(II)-oxid CuO ,
- c) 1,0 g Zinkoxid ZnO ,
- d) 1,7 g Zinn(II)-oxid SnO ,
- e) 2,7 g Quecksilber(II)-oxid HgO

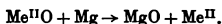
mit je 0,3 g Magnesiumpulver und bringt die Mischungen in Eisentiegeln durch Erhitzen unter dem Abzuge zur Reaktion. Größte Vorsicht! Abzugfenster schließen!

Ergebnis: Die Metalloxide werden durch Magnesium explosionsartig reduziert. Am geringsten ist die Explosion bei Kupfer(I)-oxid. Die Reaktionen b) bis d) erfolgen unter starker Explosion, die Reaktion e) außerdem unter starker Lichtentwicklung.

Erläuterung: Die Reduktion der Metalloxide erfolgt entsprechend der Gleichung:



beziehungsweise:



Bemerkung: Die Verwendung von Blei(II)-oxid ist zu vermeiden, da sehr heftige Explosionen auftreten.

Kalzium

Nachweis von Kalzium

40 Nachweis fester Kalziumverbindungen durch Flammenfärbung

Bunsenbrenner, Magnesiastäbchen
Kalziumsalze

Durchführung: Man bringt Kalziumsalze mit einem Magnesiastäbchen in eine entleuchtete Brennerflamme (s. Versuch 9).

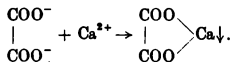
Ergebnis: Leicht verdampfbare oder zerstäubte Kalziumsalze färben die Flamme ziegelrot.

41 Fällung von Kalzium-Ionen durch Ammoniumäthandiat(-oxalat)

Reagenzglas
Kalziumsalzlösung (Kalziumchlorid, Kalziumnitrat), Ammoniumäthandiatlösung, Ammoniaklösung, Lackmuspapier

Durchführung: Eine Kalziumsalzlösung wird zunächst mit Lackmuspapier auf ihre Reaktion geprüft. Reagiert sie sauer, so fügt man Ammoniaklösung bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu. Dann wird die Fällung mit Ammoniumäthandiatlösung durchgeführt.

Ergebnis: Ammoniumäthandiat fällt aus ammoniakalischer oder schwach äthansaurer (essigsaurer) Lösung weißes kristallines Kalziumäthandiat(-oxalat):



Bemerkung: In verdünnter Salzsäure ist Kalziumäthandiat leicht löslich, kann jedoch durch Ammoniakzusatz wieder ausgefällt werden.

42 Mikrochemischer Kalziumnachweis

Mikroskop, Objektträger, Brenner, Tiegelzange
Kalziumsalzlösung, Schwefelsäure (verd.)

Durchführung: Ein Tropfen einer Kalziumsalzlösung wird mit einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf einem Objektträger erwärmt.

Ergebnis: Es bilden sich beim Abkühlen charakteristisch geformte Kristallbüschel von Kalziumsulfat, die man als „Gipsrosetten“ bezeichnet. Die einzelnen Kristalle sind schmale Tafeln, die häufig zu schiefen Kreuzen und Schwalbenschwanzwillingen verwachsen sind (Abb. 28).

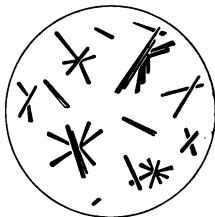


Abb. 28 Kristalle von Kalziumsulfat unter dem Mikroskop

- a) Messer
Kalzium in Stangen
b) Steinunterlage, Brenner
Kalziumgrieß

Durchführung a: Man schabt die Oberflächenkruste einer Kalziumstange ab (Beachte die Härte des metallischen Kalziums!) und prüft das Verhalten des blanken Metalls an der Luft.

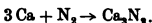
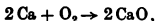
Ergebnis: Kalzium ist ein silberweiß glänzendes Metall. An trockener Luft läuft es gelblich an, wobei sich eine Oberflächenkruste von Kalziumoxid bildet. An feuchter Luft wird die Oberflächenschicht durch Bildung von Kalziumhydroxid allmählich schmierig.

Bemerkung: Im Gegensatz zu Kalium und Natrium hält sich Kalzium an trockener Luft, so daß es nicht unter Petroleum, sondern nur in einer gut schließenden Pulverflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt werden kann.

Durchführung b (Abbrennen von Kalziumgrieß an der Luft): Man schüttet Kalziumgrieß auf eine Steinunterlage und entzündet ihn mit einer Brennerflamme.

Ergebnis: Die einzelnen Teilchen schmelzen zu einem rotglühenden Schmelzfluß aus Kalzium zusammen. Bläst man während der Reaktion Luft gegen den Kalziumgrieß, so brennt die Masse unter lebhafter Feuererscheinung ab.

Erläuterung: Es bildet sich Kalziumoxid beziehungsweise bei Sauerstoffmangel auch Kalziumnitrid:



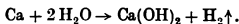
Reduktion von Wasser durch Kalzium 44

- a) Reagenzglas, Kohlendioxidentwickler, Brenner
Kalziumspäne, Lackmustinktur
b) Reagenzglas, Trichter, Becherglas, Mull
Kalziumspäne

Vorbereitende Arbeiten (Herstellen von Kalziumspänen): Sind keine Kalziumspäne verfügbar, so erzeugt man diese aus einem Stück Kalzium mittels einer Raspel. Die Verwendung einer Feile ist nicht zweckmäßig, da Kalzium dabei verschmiert.

Durchführung a: In einem Reagenzglas bringt man Kalziumspäne in Wasser.

Ergebnis: Es bildet sich Wasserstoff:



Zum Nachweis des entstandenen Wasserstoffes hält man die Mündung des Reagenzglases vorsichtig an eine Flamme.

Anfangs zeigen leichte Knallgasexplosionen, später die zunächst schwach bläuliche (sehr bald gelb gefärbte) Wasserstoffflamme den gebildeten Wasserstoff an.



Der Nachweis des Kalziumhydroxids erfolgt

a) durch Lackmus (Blaufärbung),

b) durch Einleiten von Kohlendioxid.

Bemerkung: Es ist darauf zu achten, daß nicht zu lange Zeit Kohlendioxid eingeleitet wird, da sich dann lösliches Kalziumhydrogenkarbonat $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ bildet.

Durchführung b: Zur Gewinnung von Wasserstoff bindet man Kalziumspäne in ein Stückchen Mull ein und wirft das Mullsäckchen in ein Becherglas. Darüber werden ein Trichter und über dessen Rohr ein mit Wasser gefülltes umgekehrtes Reagenzglas gestülpt (Abb. 29).

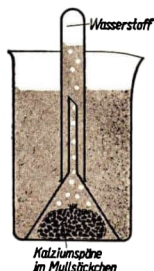


Abb. 29 Reduktion von Wasser durch Kalzium

45 Reduktion von Diphosphorpentoxid durch Kalzium

*Porzellantiegel, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Bunsenbrenner
Diphosphorpentoxid, Kalziumspäne*

Durchführung: Unter dem Abzug schmilzt man über kleiner Flamme Diphosphorpentoxid im Porzellantiegel, wirft auf die Schmelze ein kleines Stück Kalzium und beobachtet die Reaktion durch das Abzugsfenster.

Ergebnis: In der Umgebung des Kalziums tritt Phosphor an die Oberfläche der Schmelze und verbrennt unter Bildung zahlreicher kleiner Flämmchen.

46 Reduktion von Schwermetalloxiden durch Kalzium



Versuch, der nur bei Vorhandensein geeigneter Schutzvorrichtungen (Abzug) durchgeführt werden kann!

*Eisentiegel, Dreifuß, Bunsenbrenner
Kalziumgrieß, Kupfer(II)-oxid, Blei(II)-oxid*

Durchführung: Man erhitzt

a) 2 g Kupfer(II)-oxid CuO ,

b) 5,7 g Blei(II)-oxid PbO

mit je 2 g Kalziumgrieß in einem Eisentiegel unter dem Abzug. Vorsicht! Abzugsfenster schließen!

Ergebnis: Die Reduktionen erfolgen explosionsartig. Bei der Reaktion a ist das Metall meist deutlich erkennbar. Bei Reaktion b verbrennt das Blei bei der hohen Temperatur meist zu Blei(II)-oxid, dessen gelbe Dämpfe im Abzug deutlich zu sehen sind.

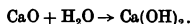
Bemerkungen: Andere Schwermetalloxide zeigen ähnliche Erscheinungen, doch verlaufen bei ihnen die Reaktionen noch heftiger. Im allgemeinen ist die Reduktion von Schwermetalloxiden mit Aluminium mehr zu empfehlen als mit Kalzium. Diese Reduktionen verlaufen weniger stürmisch; die reduzierten Metalle bleiben erhalten und lassen sich leicht von Verunreinigungen befreien.

Technologisch wichtiger Versuch, der mit einfachen Hilfsmitteln durchführbar ist.

*Abdampfschale, Dreifuß, Tondreieck, Bunsenbrenner, Trichter, Filtrierpapier, Kohlendioxidentwickler, Schlauch
Kalziumoxid (gebrannter Kalk), Lackmuspapier, Wasser*

Durchführung: Man bringt Kalziumoxid in eine Abdampfschale und tropft eine geringe Menge Wasser auf.

Ergebnis: Unter heftigem Zischen nimmt Kalziumoxid Wasser auf. Bei fortgesetztem Auftropfen von Wasser zerfallen die Stücke des gebrannten Kalkes in ein weißes Pulver (gelöschter Kalk):



Bemerkung: Man geht von gebranntem Kalk aus, der in verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden muß. Er wird in eine Abdampfschale gelegt und derart mit Wasser übergossen, daß er sich vollsaugen kann und auch noch etwas Wasser auf dem Grund der Schale zurückbleibt. Meist setzt die Reaktion, die sich durch Zischen und Aufblähen der Kalkstücke sowie durch das Entweichen von Wasserdampf zu erkennen gibt, erst nach etwa 10 bis 15 Minuten ein. Will man die Reaktion beschleunigen, so muß der gebrannte Kalk vorher kräftig erhitzt und vor der Verwendung wieder abgekühlt werden.

Weiterführung: Wird das Wasser genügend sparsam zugegeben, so setzt sich das Kalziumoxid zunächst in trockenes Kalziumhydroxid (gelöschter Kalk) um. Verrührt man dieses mit Wasser, so entsteht Fett- oder Weißkalk. Beim Aufschwemmen in Wasser bildet sich Kalkmilch, die in der chemischen Großindustrie sehr häufig verwendete billigste Base. Man überzeuge sich durch die Lackmusprobe von der Basenwirkung! Bleibt Kalkmilch erschütterungsfrei stehen oder filtriert man sie, so entsteht das klare Kalkwasser, das im Laboratorium als Reagens zum Kohlendioxidnachweis verwendet wird. Leitet man Kohlendioxid in Kalkwasser, so erhält man einen weißen Niederschlag von Kalziumkarbonat, der im Überschuß Kohlendioxid zu Kalziumhydrogenkarbonat sowie in Salzsäure zu Kalziumchlorid gelöst wird.

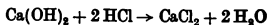
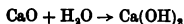
Bestimmung des Kalziumoxidgehalts in technisch gebranntem Kalk 48

*Waage, Becherglas, Stativ, Bürette, Pipette (25 ml), Glasstab
Gebrannter Kalk, destilliertes Wasser, Phenolphthaleinlösung, Salzsäure (1n)*

Durchführung: Man wägt eine Masse von etwa 1 g technisch gebranntem Kalk sehr genau, übergießt den Branntkalk in einem Becherglas mit 25 ml destilliertem Wasser und setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indikator zu. Aus einer Bürette läßt man dann n-Salzsäure langsam und unter ständigem Umrühren mit einem Glasstab zufließen, bis die Rotfärbung im Becherglas eben in farblos umschlägt. Dann

wird der Verbrauch an n-Säure festgestellt. Nach dreimaliger Wiederholung der Titration wird der Mittelwert errechnet.

Ergebnis:



56 g

73 g

56 g CaO entsprechen einem Verbrauch von 73 g HCl.

n-Salzsäure enthält 1 Mol HCl = 36,5 g HCl je Liter oder 36,5 mg HCl je Milliliter. Es läßt sich also mit Hilfe des Säureverbrauchs die Masse des vorhandenen Kalziumoxids im technisch gebrannten Kalk errechnen.

49 Alkalische Reaktion von Zement

Reagenzglas, Filtrierpapier, Trichter

Zement, Lackmustinktur, Phenolphthaleinlösung, destilliertes Wasser

Durchführung: Man schlämmt eine Spatelspitze Zement in destilliertem Wasser auf, filtriert und prüft das Filtrat mit Lackmustinktur und Phenolphthaleinlösung.

Ergebnis: Das Filtrat reagiert basisch.

50 Zementmörtel erhärtet auch unter Wasser (hydraulischer Mörtel)

Becherglas mit Wasser, Schwamm

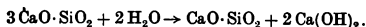
Sand, Zement, Kalkmörtel

Durchführung: Man bereitet aus Zement und Sand im Mengenverhältnis 1 : 2 einen Mörtel und formt aus ihm kleine Würfel. Nachdem diese etwa einen Tag lang mit einem feuchten Schwamm bedeckt an der Luft gestanden haben, bringt man die Hälfte davon einige Tage unter Wasser.

Der gleiche Versuch wird auch mit Kalkmörtel durchgeführt. Nach einer Woche nimmt man die Würfel aus dem Wasser heraus und prüft sie mit einem Messer auf ihre Härte.

Ergebnis: Während die Würfel aus Kalkmörtel im Wasser erweichen und zerfallen, gewinnen die Würfel aus Zementmörtel weiterhin an Festigkeit (hydraulischer Mörtel).

Erklärung: Die Eigenschaft, unter Wasser abzubinden, beruht auf dem Gehalt des Zements an „sauren“ Bestandteilen (SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3). Beim Brennen des Rohmaterials reagieren die „basischen“ Bestandteile (CaO und z. T. auch MgO) mit den sauren Bestandteilen zu Silikaten, Aluminaten und Ferriten. So entsteht beispielsweise das Trikalziumsilikat $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Dieses wird beim Abbinden allmählich unter Bildung von Monokalziumsilikat $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zersetzt:



In ähnlicher Weise wandeln sich auch die Aluminat- und Ferrite um. Auf diesen Reaktionen beruht das Abbinden des Zements unter Wasser.

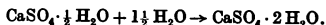
zeigt. Nach dem Umstülpen werden vorsichtig mehrere Kerben in den Rand der Form geschnitten (Abb. 30c), damit sich die Deckform später nicht verschieben kann. Danach ist die Oberfläche der ersten Gipsform gleichzeitig mit der Oberseite des Spielsteins, der noch nicht herausgehoben ist, gut einzufetten oder mit einer Seifenlösung zu bestreichen, damit die beiden Formhälften nach dem Trocknen auseinandergenommen werden können. Nun erhöht man die Ränder des Pappkästchens durch Ankleben eines Pappstreifens, legt die Form wieder hinein (Abb. 30b) und gießt den gewonnenen Hohlraum mit neu angerührtem Gipsbrei aus.

Wenn die Deckform getrocknet ist, wird sie von der Bodenform gelöst und der Spielstein entfernt (Abb. 30c).

Nachdem beide Formhälften vollkommen erhärtet und getrocknet sind, wird die Form mit geschmolzenem Blei oder Zinn ausgegossen, wobei die weite Öffnung als Gußröhre und die beiden dünnen als Luftröhren dienen. Durch diese entweicht die Luft beim Eingießen des Metalls. Nach sehr gutem Einfetten beider Formhälften kann man die Form auch mit nicht zu dickflüssigem Gipsbrei ausgießen und erhält dann einen Gipsabguß, der zur Galvanoplastik verwendet werden kann.

Erläuterung: Kalziumsulfat kommt in der Natur als Anhydrit CaSO_4 und als Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vor. Das Dihydrat geht beim Erwärmen nicht in die stabile Form des Anhydrits über, sondern es entsteht bei 97°C das Hemihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ unter völliger Änderung des Gitterbaues.

Das Hemihydrat ist pulverförmig und metastabil. Beim Anrühren mit Wasser unterhalb 42°C erstarrt es innerhalb weniger Minuten zu einem dichten Filz nadelförmiger Gipskristalle:



Diese Veränderung kann man unter dem Mikroskop beobachten.

52 Die Löslichkeit von Kalziumsulfat

*2 Bechergläser, Trichter, Filtrierpapier, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Bunsenbrenner, Glasstab, Thermometer
Gebrannter Gips*

Durchführung: Man löst unter kräftigem Umrühren mit dem Glasstab gebrannten Gips in Wasser von 40°C . Die Lösung wird sofort filtriert und das Filtrat anschließend bis zum Sieden erhitzt.

Ergebnis: Beim Erhitzen trübt sich die Lösung.

Erläuterung: Gips hat seine größte Löslichkeit bei 40°C , bei stärkerem Erwärmen fällt der gelöste Gips zum Teil wieder aus. Die Löslichkeit des Kalziumsulfats beträgt bei

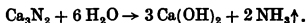
0°C	0,176 g in 100 g Wasser
10°C	0,193 g in 100 g Wasser
20°C	0,204 g in 100 g Wasser
40°C	0,212 g in 100 g Wasser
60°C	0,205 g in 100 g Wasser
100°C	0,162 g in 100 g Wasser

*Stein, Bunsenbrenner, größeres Becherglas, Reagenzglas, Glasstab, Filtrierpapier
Kalziumspäne, Salzsäure, rotes Lackmuspapier, Nessler's Reagens*

Durchführung: Auf einer feuerfesten Unterlage (Stein, Asbestpappe) werden Kalziumdrehspäne mit einer Brennerflamme entzündet. Man stülpt über das brennende Kalzium ein größeres Becherglas. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt in ein Reagenzglas gefüllt, wenig Wasser darauf getropft und das entstehende Gas

- a) durch Feststellen des Geruchs,
- b) durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab,
- c) durch einen mit NESSLER'S Reagens befeuchteten Filtrierpapierstreifen,
- d) mit einem angefeuchteten Streifen roten Lackmuspapiers geprüft.

Ergebnis und Erläuterung: Beim Abbrennen im geschlossenen Luftraum vereinigt sich Kalzium zunächst mit Sauerstoff zu Kalziumoxid, dann auch mit Stickstoff zu Kalziumnitrid Ca_3N_2 . Beim Auftreffen von Wasser bildet sich aus dem Nitrid Ammoniak:



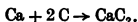
- a) Ammoniak ist an seinem Geruch kenntlich,
- b) Ammoniak bildet mit Salzsäure weißen Ammoniumchloridrauch,
- c) Ammoniak reagiert mit NESSLER'S Reagens unter Braunfärbung,
- d) Ammoniak bläut unter Bildung von Ammoniumhydroxid feuchtes rotes Lackmuspapier.

Darstellung von Kalziumkarbid ohne Anwendung des Lichtbogens 54

*Dreifuß, Tondreieck, Eisentiegel mit Deckel, Bunsenbrenner, Mörser mit Pistill, (Sauerstoffentwickler), Watte
Zuckerkohle, Kalziumgrieß*

Durchführung: Zuckerkohle oder Tierkohle wird im bedeckten Tiegel gut durchgeglüht und nach dem Erkalten fein pulverisiert. Dann vermischt man 5 g dieser Kohle mit 6 g Kalziumgrieß und erhitzt das Gemisch in einem bedeckten Eisentiegel. Ist die Reaktion schwer in Gang zu bringen oder kann nicht genügend stark erhitzt werden, so leitet man aus einem Sauerstoffentwickler Sauerstoff auf die glühende Mischung, bis die Umsetzung erfolgt. Das glühende Reaktionsprodukt läßt man im bedeckten Tiegel erkalten.

Ergebnis: Kalzium setzt sich mit Kohlenstoff zu Kalziumkarbid um:



Das Reaktionsprodukt sieht in diesem Falle schwarzgrau aus und ist porös; es enthält noch ungebundenes Kalzium. (Um einen möglichst vollständigen Reaktionsablauf zu erreichen, wurde bereits mit Kohlenstoffüberschuß gearbeitet.)

55 Gewinnung von Kalziumkarbid aus Kalziumoxid und Kohle im Lichtbogen

- a) 2 Kohlenelektroden, 2 durchbohrte Korkstopfen, 2 Stative, Gleichstromquelle, flache Eisenschale, Mörser mit Pistill, Reagenzglas, Stromzuleitungsdrähte
Kalziumoxid (pulv.), Koks (pulv.)
- b) Blumentopf (10 cm hoch), Blumentopf (5 cm hoch), 2 durchbohrte Stopfen, Kohlenelektrode, Töpferlehm, elektrischer Ofen, Stativ, Gleichstromquelle, Stromzuleitungsdrähte, Mörser mit Pistill, blaue Brille
Kalziumoxid, Koks (pulv.)

Der selbstangefertigte Ofen (Vorarbeiten zu b) muß einige Tage trocknen.

Durchführung a (vereinfachte Darstellung): Zwei Kohlenelektroden werden im oberen Drittel gut isoliert, indem man sie in ziemlich große durchbohrte Korkstopfen einpaßt und damit an Stativarmen befestigt (Abb. 31). Beide Kohlestäbe taucht man derart in eine Eisenschale, daß sich ihre Enden beinahe berühren, und häuft das Reaktionsgemisch, das aus 10 g gebranntem Kalk und 6 g Koks in fein gepulvertem Zustand besteht, kegelförmig um die Elektroden auf. Dann verbindet man die Elektroden mit einer Gleichstromquelle (Netz 220 V, abgesichert mit 10 A), wobei ein Lichtbogen zwischen den Kohlen überspringt. Nach der Zündung schüttet man neues Reaktionsgemisch über die Elektroden und zieht diese langsam auseinander. Die Reaktion verläuft unter hellem Aufglühen. Nach ihrem Beginn muß man die Kohlenelektroden ständig bewegen, damit der Flammenbogen mit immer neuem Reaktionsgemisch in Berührung kommt.

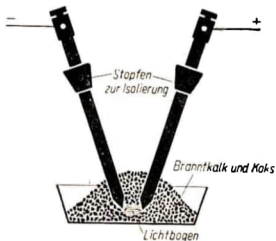
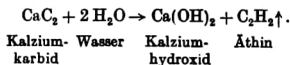


Abb. 31 Darstellung von Kalziumkarbid

Ergebnis: Es bilden sich zusammengesinterte Brocken von Kalziumkarbid. Man weist das Karbid nach dem Erkalten durch Übergießen mit Wasser im Reagenzglas nach, wobei Äthin (Azetylen) entsteht:



Bemerkungen: Bei der Reaktion entstehen gleichzeitig als Verunreinigungen geringe Massen Kalziumphosphid, Kalziumsulfid und andere Verbindungen. Diese liefern beim Übergießen mit Wasser Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Siliziumwasserstoff. Diese Verunreinigungen bedingen den unangenehmen Geruch des Gases. Analytisch weist man Äthin durch Einleiten des Gases in eine ammoniakalische Kupfer(I)-chloridlösung nach, wobei ein roter Niederschlag von Kupfer(I)-karbid Cu_2C_2 entsteht.

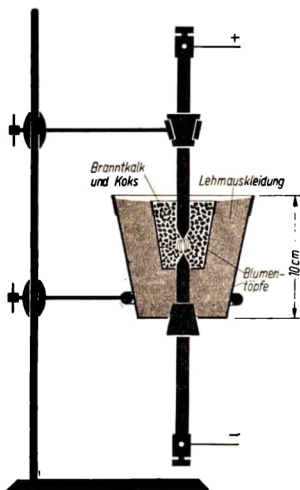
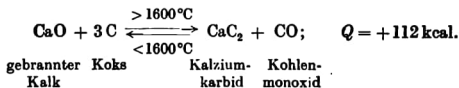


Abb. 32 Darstellung von Kalziumkarbid im elektrischen Ofen

und 3 Massteilen Koks zu füllen, der Stromkreis ist zu schließen und die bewegliche Kohlenelektrode zur Bildung eines Lichtbogens etwas in die Höhe zu ziehen. In kurzen Zeitabständen wird neues Reaktionsgemisch in den Ofen nachgefüllt, wobei man eine blaue Brille als Augenschutz trägt.

Ergebnis:



Bei 220 V Netzspannung und 10 A sind 25 g Reaktionsgemisch in etwa 7 Minuten geschmolzen. Aus dem gewonnenen Kalziumkarbid kann man 620 ml Äthin (Acetylen) erhalten.

Bemerkungen: Das während der Karbidbildung entstehende Kohlenmonoxid brennt mit langer blauer Flamme ab.

Gefahrenhinweis: Außerdem entstehen weiße Dämpfe, welche die Atmungsorgane reizen; es handelt sich um verflüchtigtes Kalziumoxid. Man arbeite daher unter dem Abzug oder bei geöffnetem Fenster!

Gefahrenhinweis: Kupfer(I)-karbid ist in trockenem Zustande sehr explosiv!

Vorbereitende Arbeiten zu Durchführung b: Man stellt einen elektrischen Ofen her, indem man das Bodenloch eines etwa 10 cm hohen Blumentopfes ausweitet und einen durchbohrten Stopfen einsetzt, durch den eine etwa 1 cm starke Bogenlampenkohle geführt ist. Nun setzt man einen kleinen Blumentopf in den größeren derart ein, daß die Kohle durch das Bodenloch auch in den kleinen Topf hineinragt (Abb. 32). Der Raum zwischen beiden Töpfen wird mit feuchtem Töpferlehm ausgefüllt. Den Ofen läßt man vor Gebrauch einige Tage trocknen.

Durchführung b (Unterrichtsversuch): Der selbstgebaute elektrische Ofen wird in einen Stativring gesetzt. Die zweite Elektrode wird an ihrem oberen Ende in einen durchbohrten Stopfen eingepaßt. Sie wird damit isoliert und außerdem am Stativ beweglich befestigt. Man senkt die obere Elektrode, die mit dem Pluspol, der mit 10 A gesicherten Gleichstromquelle, verbunden ist, bis sie die Bodenelektrode fast berührt. Der Ofen ist mit dem pulverisierten Gemisch von 5 Massteilen gebranntem Kalk

56 Darstellung von Kalkstickstoff¹

Quarzrohr, Gebläsebrenner, Gebläse, Gummigebläse, 2 Waschflaschen, Brenner, Supremaxrohr, Asbestpapier, Mörser mit Pistill aus Gußeisen, 1 durchbohrte Gummistopfen, Schlauchverbindungen, Quetschhahn, Abdampfschale, Glaswolle, Reagenzgläser Kupferspäne oder Kupferstäbchen², Kalziumkarbid, Flußspat, Lackmuspapier, Gips (wasserhaltig), Schwefelsäure (konz.)

Man verbindet ein Gummigebläse mit einem 300 mm langen und 12 bis 18 mm weiten Supremaxrohr, das mit Kupferspänen oder Kupferstäbchen gefüllt wird (Abb. 33). An dieses Glasrohr schließt sich eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche an. In das nachfolgende Quarzrohr kommt ein Gemenge von 10 g gepulvertem Kalziumkarbid und 3 g Flußspat.

Dieses Gemenge stellt man her, indem man frisches Kalziumkarbid in einem gußeisernen Mörser zerschlägt und das dabei entstehende Pulver von Zeit zu Zeit absiebt. Keinesfalls darf man die bei längerem Stehen des Kalziumkarbids entstehende mehligte Hülle verwenden. Vor dem Einfüllen des Reaktionsgemisches kleidet man das Quarzrohr sorgfältig mit Asbestpapier aus. Damit das Substanzgemisch nicht mit dem Quarzglas in Berührung kommt, muß mit einer Füllrinne eingefüllt werden; denn Quarzglas wird von Kalziumkarbid stark angegriffen. In die endständige Waschflasche, die als Blasenähler arbeitet, gibt man ebenfalls konzentrierte Schwefelsäure.

Nun ist das Kupfer auf dunkle Rotglut zu erhitzen und die Gebläseflamme auf die Stelle des Quarzrohres zu richten, an der sich das Substanzgemisch befindet. Anschließend erzeugt man einen mäßigen Stickstoffstrom. Ist der Quetschhahn am Gebläse (Abb. 33) richtig eingestellt, kann man im Windkessel des Gummigebläses

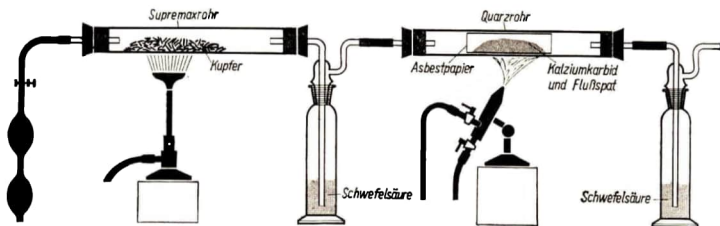


Abb. 33 Darstellung von Kalkstickstoff

(zweite Kugel) einen Luftvorrat erzeugen und braucht das Gebläse nur von Zeit zu Zeit zu betätigen. Der Stickstoffstrom ist so einzuregulieren, daß das Gas völlig absorbiert wird, in der letzten Waschflasche also keine Gasblasen mehr entstehen. Man unterbricht den Versuch nach 20 Minuten, obwohl die Substanz erst nach etwa 2 Stunden vollkommen umgesetzt ist. Nach Erkalten des Reaktionsproduktes versetzt man eine

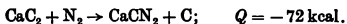
¹ Flörke, W.: Methode und Praxis des chemischen Unterrichts. Heidelberg 1951, Seite 171 ff.

² Die Kupferstäbchen stellt man sich durch Reduktion von Kupferoxid in Drahtform her.

kleine Probe sowie eine gleich große Menge des Kalziumkarbids mit Wasser. Ferner erhitzt man eine Probe des Reaktionsprodukts in einem Reagenzglas oder in einer Abdampfschale mit wasserhaltigem (abgebundenem) Gips.

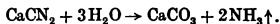
Ergebnis: Erreicht man eine genügend hohe Temperatur, so wird der Stickstoff vom Kalziumkarbid völlig absorbiert. Eine Probe des Reaktionsprodukts, das deutlich dunkler gefärbt ist als das Kalziumkarbid, gibt mit Wasser wesentlich weniger Äthin als eine gleiche Menge Kalziumkarbid. Wird eine weitere Probe mit wasserhaltigem Gips kräftig erhitzt, so entsteht Ammoniak.¹ (Man zeige, daß auch Kalziumkarbid mit Gips beim Erhitzen eine geringe Menge Ammoniak abgibt.)

Erläuterung: Feingemahlenes Kalziumkarbid reagiert in Gegenwart von Katalysatoren (in unserem Falle Kalziumfluorid) bei hohen Temperaturen mit Stickstoff zu Kalkstickstoff:



Das Reaktionsprodukt ist durch den entstehenden Kohlenstoff dunkel gefärbt. Reines Kalziumzyanamid ist weiß.

Im Boden geht Kalkstickstoff unter Einwirkung von Wasser und Bakterien allmählich in Kalziumkarbonat und Ammoniak über:



Diese Reaktion tritt auch bei Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Kalziumzyanamid auf. In unserem Versuch wurde mit wasserhaltigem Gips gearbeitet.

Wasserhärte

Hartes und weiches Wasser 57

Wichtiger Vorversuch zum Nachweis der Wasserhärte und der Seifenwirkung.

*Mehrere Uhrglasschalen, Wasserbad, Bunsenbrenner, Dreifuß
Destilliertes Wasser, Regenwasser, Leitungswasser, Kalkwasser*

Durchführung: Man gibt gleiche Mengen (1 bis 2 ml)

- a) frisch destilliertes Wasser,
- b) Regenwasser,
- c) Leitungswasser,
- d) Kalkwasser auf die Uhrglasschalen und erwärmt diese auf dem Wasserbad bis zum völligen Verdampfen der Flüssigkeit.

Ergebnis: Bei a bleibt kein Rückstand. In b zeigt sich ein kaum sichtbarer, in c ein deutlich wahrnehmbarer und in d ein beachtlicher Rückstand.

Erläuterung: Die in Wasser gelösten Salze, vor allem die Härtebildner, bleiben als weiße Salzkruste zurück. Regenwasser kann als ein Wasser betrachtet werden, das auf natürlichem Wege destilliert wurde. Das Leitungswasser weist je nach den geologischen Gegebenheiten verschiedene Härte auf.

¹ Gips liefert in dem Versuch das Wasser.

58 Wasserhärte und Seifenwirkung

Der Versuch zeigt die Herabsetzung der Seifenwirkung durch Härtebildner.

Reagenzgläser

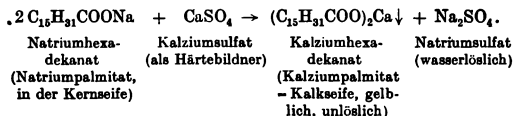
Kalziumsulfatlösung, Kalziumhydroxidlösung (Kalkwasser), Kalziumhydrogenkarbonatlösung, destilliertes Wasser, Seifenlösung

Durchführung: Man versetzt

- a) destilliertes Wasser,
 - b) eine klare Kalziumhydrogenkarbonatlösung,
 - c) eine klare Kalziumhydroxidlösung und
 - d) eine klare Kalziumsulfatlösung
- mit klarer Seifenlösung.

Ergebnis: Die Lösungen b bis d trüben sich sofort.

Erläuterung: Es fällt unlösliche Kalkseife aus, beispielsweise:



Die Kalkseife hat, da sie sehr schwer löslich ist, keinerlei Reinigungswirkung (Seifenverlust!); der gelbliche Absatz führt bei der Wäsche zum Vergilben der Gewebe.

59 Härteprüfung des Wassers

Der Versuch läßt die Gesamthärte des Wassers erkennen, wenn in allen Proben eine Seifenlösung gleicher Konzentration angewendet wird. Genauere Werte liefert Versuch 61.

Bürette, mehrere Kolben (30 bis 50 ml)

Klare Seifenlösung, destilliertes Wasser, Regenwasser, Leitungswasser, Kalkwasser

Durchführung: Zu 5 ml

- a) destilliertem Wasser,
- b) Regenwasser,
- c) Leitungswasser,
- d) Kalkwasser

läßt man aus einer Bürette Seifenlösung tropfenweise zufließen und schüttelt die Wasserproben in Schüttelkölbcchen (bzw. Erlenmeyerkolben) nach jedem Seifenzusatz kräftig durch. Zu den einzelnen Proben wird so lange Seifenlösung zugegeben, bis beim Schütteln ein kräftiger Seifenschaum mehrere Minuten lang bestehenbleibt; dann liest man den Seifenverbrauch ab und vergleicht die für die einzelnen Wasserproben erforderlichen Mengen.

Ergebnis: Destilliertes Wasser liefert bei Seifenzusatz sofort einen haltbaren Schaum. Die übrigen Wasserproben erfordern eine größere Menge Seifenlösung.

Erläuterung: Je härter das Wasser ist, desto mehr Seife wird als unwirksame Kalkseife ausgefällt, ehe die Reinigungswirkung und die Schaumbildung der Seife eintritt.

In deutschen Härtegraden wird die Masse der in einem Liter Wasser gelösten Salze, umgerechnet auf Kalziumoxid, angegeben. 1° d H entspricht dem Gehalt von 10 mg Kalziumoxid in 1 l Wasser.

Wasser	sehr weich	weich	mittelhart	hart	sehr hart
Deutscher Härtegrad (° d H)	1 bis 4	4 bis 8	8 bis 18	18 bis 30	über 30

Verwendet man 100 l Wasser von 1° d H, tritt durch Ausfällung von Kalkseife etwa ein Seifenverlust von 15 g auf.

Beseitigung der vorübergehenden Wasserhärte 60

Dieser technologisch wichtige Versuch zeigt mit einfachen Mitteln die Teilenthärtung des Wassers durch Erhitzen und gleichzeitig die Ursachen der Kesselsteinbildung.

Kolben (150 ml), Dreifuß, Asbestdrahtnetz

Kalziumhydrogenkarbonatlösung, Kalziumsulfatlösung, Leitungswasser

Durchführung: In je einem Kolben werden 100 ml

- Leitungswasser,
 - Kalziumhydrogenkarbonatlösung,
 - verdünnte Kalziumsulfatlösung
- etwa eine halbe Stunde lang auf 100 °C erhitzt.

Ergebnis: Bei a bildet sich ein leichter, bei b ein starker und bei c kein Niederschlag.

Erläuterung: Kalziumhydrogenkarbonat wird beim Erhitzen unter Ausscheidung von Kalziumkarbonat zersetzt:



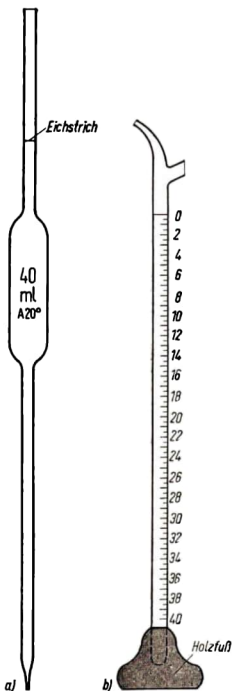
Die im Wasser gelösten Hydrogenkarbonate verursachen die vorübergehende Härte. Sie werden durch Erhitzen beseitigt; dadurch wird eine Teilenthärtung des Wassers erreicht. Die gelösten Sulfate werden aus wäßrigen Lösungen durch Erhitzen des Wassers nicht ausgefällt; auf sie ist die bleibende (permanente) Wasserhärte zurückzuführen.

Wasserhärtebestimmung 61

Die Versuche geben einen Einblick in die technologisch wichtige Wasseruntersuchung in der Praxis.

- Reagenzgläser, Geräte zur Wasserhärteprüfung (z. B. nach Boulton und Boudet)
Eingestellte Seifenlösung, hartes Wasser¹, destilliertes Wasser
- außerdem: Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner

¹ Auch durch Zumischen von Kalziumhydrogenkarbonat- und Kalziumsulfatlösung herstellbar.



Durchführung a (Ermittlung der Gesamthärte): Von dem zu untersuchenden Wasser werden 40 ml mit einer Pipette (Abb. 34a) aufgenommen und in eine Schüttelflasche (Abb. 34c) übertragen. Dann füllt man einen Härteprüfer (Abb. 34d) mit einer eingestellten Seifenlösung, die fertig bezogen wird, gibt davon einige Milliliter in die Wasserprobe und schüttelt kräftig um. Das Zusetzen von Seifenlösung und das Schütteln sind so lange zu wiederholen, bis der Seifenschaum etwa 5 Minuten lang bestehenbleibt. Dann liest man den Verbrauch am Härteprüfer ab.

Ergebnis: Der Härteprüfer ist so geeicht, daß bei Verwendung der vorgeschriebenen Seifenlösung jedem Teilstrich der Skale ein deutscher Härtegrad des Untersuchungswassers entspricht. Beim Verbrauch von 14 Teilstrichen Seifenlösung beträgt die Gesamthärte des Wassers 14 deutsche Härtegrade.

Erläuterung: Je härter das Wasser ist, desto mehr

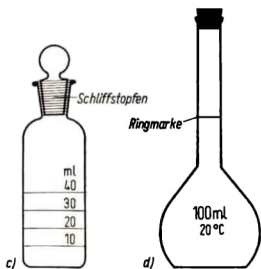


Abb. 34 Geräte zur Wasserhärteprüfung nach **BOUSTRON** und **BOUDET**

- a) Vollpipette (40 ml bei 20 °C, auf Auslauf geeicht)
- b) Härteprüfer (geeicht auf eine Seifenlösung bestimmter Konzentration)
- c) Schüttelflasche
- d) Meßkolben

Seifenlösung muß hinzugefügt werden, ehe sich ein haltbarer Seifenschaum bildet. Der Härteprüfer von **BOUSTRON** und **BOUDET** wird in der Praxis viel angewendet.

Bemerkung: Die Bestimmung des deutschen Härtegrades von sehr hartem Wasser (über 24 deutsche Härtegrade) wird durch die ausgeschiedene Kalkseife erschwert. In solchen Fällen nimmt man nur 20 ml des Untersuchungswassers und verdünnt

diese Menge mit 20 ml destilliertem Wasser. Zu diesem Zwecke gibt es Pipetten, die in der Mitte durch eine Einschnürung geteilt sind, so daß man sowohl 20 ml als auch 40 ml genau abmessen kann. Die ermittelten deutschen Härtegrade müssen in diesem Falle mit 2 multipliziert werden.

Durchführung b (Ermittlung der bleibenden und der vorübergehenden Wasserhärte): 25 ml einer Wasserprobe, von der bereits bei Durchführung a die Gesamthärte ermittelt wurde, werden in einem Meßkolben (Abb. 34d) etwa 30 Minuten lang auf 100 °C erhitzt. Nach dem Erkalten füllt man die Wasserprobe bis zur Marke des Meßkolbens wieder mit destilliertem Wasser auf und bestimmt die Härte in derselben Weise wie bei Durchführung a.

Ergebnis: Beim Erhitzen wird die vorübergehende Härte beseitigt.

Die Ablesung ergibt die bleibende Härte (Sulfathärte) in deutschen Härtegraden. Die vorübergehende Härte des Wassers läßt sich leicht durch Subtraktion der bleibenden Härte von der Gesamthärte errechnen. Der Versuch beweist gleichzeitig, daß sich durch Erhitzen des Wassers nur ein Teil der Wasserhärte (die vorübergehende Härte) beseitigen läßt (siehe Versuch 60!).

Beseitigung der Wasserhärte durch Natriumkarbonat 62

Geräte zur Wasserhärteprüfung (z. B. nach Boultron und Boudet), Trichter, Filtrierpapier, Becherglas, Abdampfschale

Hartes Wasser, eingestellte Seifenlösung, Natriumkarbonatlösung (Soda), Waschmittel (z. B. Persil), Lackmuspapier, Salzsäure (verd.), Schwefelsäure (verd.)

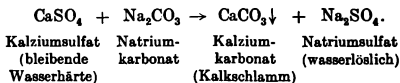
Durchführung: Eine Probe des gleichen Wassers, von dem bereits in dem Versuch 61 die Gesamthärte, die bleibende und die vorübergehende Härte ermittelt wurden, wird mit Natriumkarbonatlösung versetzt.

Ergebnis: Ein weißer Niederschlag entsteht.

Weiterführung: Diesen Niederschlag filtriert man ab und prüft das erhaltene Filtrat auf Wasserhärte.

Ergebnis: Es bildet sich sofort ein Seifenschäum.

Erläuterung: Bei genügendem Natriumkarbonatzusatz ist die Wasserhärte beseitigt:



Erweiterung des Versuches für Schülerversuche: Man läßt die Wasserhärte durch die Versuche 60 und 61 feststellen und läßt berechnen, wieviel Soda dem Untersuchungswasser zur Enthärtung hinzugesetzt werden muß. Dabei ist zu beachten, daß die vorübergehende Härte durch Erhitzen des Wassers entfernt werden kann.

Erläuterung: Das Wasser hat den deutschen Härtegrad 1, wenn 100 ml Wasser 1 mg Kalziumoxid gelöst enthalten. Nach obiger Gleichung wird für jedes Molekül Kalziumoxid (Molekulargewicht 56) ein Molekül wasserfreies Natriumkarbonat (Molekulargewicht 106) verbraucht. Daraus folgt, daß man bei 100 ml Wasser für jeden

deutschen Härtegrad bleibender Härte ($106 : 56 = 1,9$) 1,9 mg Natriumkarbonat braucht, bei 1 l Wasser entsprechend 19 mg Natriumkarbonat je deutschen Härtegrad. *Weiterführung:* Man versetzt die gleichen Wasserproben mit einem Waschmittel (z. B. Persil). Der sich bildende Niederschlag ist abzufiltrieren und das Filtrat mit dem Wasserhärteprüfer zu prüfen.

Ergebnis: Wie bei der Durchführung des Versuches ist ein weißer Niederschlag von Kalziumkarbonat entstanden, und das Filtrat ist bei genügendem Waschmittelzusatz praktisch härtefrei.

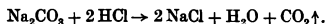
Weiterführung: Man löst einige Gramm Waschmittel (z. B. Persil) in destilliertem Wasser auf und prüft die Lösung mit Lackmuspapier.

Ergebnis: Das Lackmuspapier wird blau gefärbt: alkalische Reaktion. Fewa z. B. weist neutrale Reaktion auf. Die alkalische Reaktion kann von Seife (Seifenpulver), Natriumkarbonat (Soda), Wasserglas oder Borax herrühren.

Weiterführung: Man übergießt einige Gramm Waschmittel in einer Abdampfschale mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure.

Ergebnis: Meist schäumt die Flüssigkeit stark auf. Das entweichende Gas trübt Kalkwasser; es ist also Kohlendioxid. Damit ist Natriumkarbonat (Soda) im Waschmittel nachgewiesen.

Erläuterung: Natriumkarbonat zerfällt nach der Gleichung:



Fällt die Prüfung undeutlich aus, so löst man das Waschmittel vor dem Säurezusatz in Wasser auf. Enthält das Waschmittel Seifenflocken, so umhüllen diese einen großen Teil des Natriumkarbonats. Die Reaktion wird hierdurch undeutlich. Sie kann erst nach dem Auflösen des Waschmittels in Wasser ungehindert ablaufen.

Damit ist nachgewiesen, daß Waschmittel als wirksamen Bestandteil Natriumkarbonat enthalten können, das die Härtebestandteile des Wassers in der Waschlauge niederschlägt und die Seifenwirkung voll zur Entfaltung kommen läßt.

63 Entsalzen des Wassers durch Ionenaustausch

Zylinderrohr (unten verjüngt, mit Hahn), Stromversorgungsgerät, Stromzuleitungsdrähte, Kohlenelektroden, Stativmaterial, Becherglas, Glaswolle
Kationenaustauscher (z. B. Wofatit KS 200, Wofatit F), Anionenaustauscher (z. B. Wofatit MD), Salzsäure (4n), Natronlauge (3n bis 4n), Methylorange, Phenolphthaleinlösung, Universalindikator, Lackmuslösung, Kalziumoxalatlösung, Seifenlösung, Ammonium-äthandiat-(oxalat-)lösung, Bariumchloridlösung, destilliertes Wasser

Vorbereitende Arbeiten: Man läßt etwa 100 g eines Kationenaustauscherharzes und 100 g eines Anionenaustauscherharzes 24 Stunden in destilliertem Wasser quellen. Dann sollen auf das Kationenaustauscherharz mehrmals je 20 Minuten Salzsäure und auf das Anionenaustauscherharz mehrmals je 20 Minuten Natronlauge einwirken. Anschließend werden beide Austauscherharze erst mit etwa 200 ml Leitungswasser und danach so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat des Kationenaustauscherharzes gegen Methylorange nur noch schwach sauer, das Filtrat des Anionen-

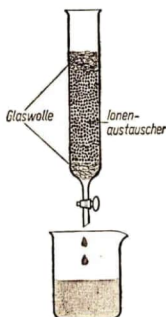


Abb. 35 Wasserenthärtung durch Ionenaustauscher

austauscherharzes gegen Phenolphthalein neutral reagiert. Man stellt sich nun eine Lösung von Kalziumsulfat her, indem eine bei 20 °C gesättigte Lösung auf das doppelte Volumen verdünnt wird.

Die vorbereiteten Austauscherharze werden auf Glaswolle in je ein Zylinderrohr gebracht, das am unteren Teil verjüngt ist und einen Hahn besitzt (Abb. 35).¹

Vorprüfung: Man gibt zu einem Milliliter des Gipswassers wenig Seifenlösung, schüttelt und zeigt, daß die Lösung infolge der Bildung von Kalkseife nicht schäumt. Ein Milliliter wird ferner mit Ammoniumäthandiatlösung versetzt, um den Gehalt an Kalzium-Ionen zu zeigen.

Durchführung (Austausch der Kalzium-Ionen durch Wasserstoff-Ionen): Man gibt etwa 10 ml der Kalziumsulfatlösung auf das Kationenaustauscherharz und regelt mit dem Hahn die Durchflußgeschwindigkeit so, daß jede Sekunde 2 Tropfen abfließen. Ein Milliliter des Filtrats wird mit Lackmuskintur oder Universalindikator auf Wasserstoff-Ionen,

eine weitere kleine Probe wird mit Ammoniumäthandiatlösung auf Kalzium-Ionen geprüft, eine dritte Probe wird mit Bariumchloridlösung auf Sulfat-Ionen untersucht.

Die Hauptmenge des Filtrats gibt man nun auf das Anionenaustauscherharz und reguliert die Durchflußgeschwindigkeit wiederum auf 2 Tropfen je Sekunde.

Einen Teil des Filtrats prüft man mit Universalindikator auf Azidität, einen weiteren Teil mit Bariumchloridlösung auf Sulfat-Ionen; eine dritte Probe versetzt man mit wenig Seifenlösung. Mit der Hauptmenge des Filtrats führt man eine Leitfähigkeitsmessung durch.

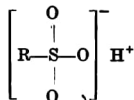
Ergebnisse:

1. Wenn die Gipslösung die Kationenaustauschersäule durchflossen hat, ist sie frei von Kalzium-Ionen, enthält aber noch Sulfat-Ionen und reagiert sauer.

2. Hat die Lösung die Anionenaustauschersäule durchflossen, so ist sie neutral und frei von Sulfat-Ionen. Sie schäumt bereits mit wenig Seifenlösung. Ferner zeigt eine Leitfähigkeitsmessung ein negatives Ergebnis.

Erläuterung: Ionenaustauscher bestehen aus natürlichen anorganischen (Zeolithe), künstlichen anorganischen (Permutite) oder organischen Makromolekülen.

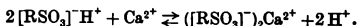
Kationenaustauscher sind Makromoleküle, in deren poröses Netzwerk saure Gruppen, beispielsweise



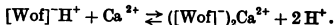
eingebaut sind.

¹ Man kann sich auch mit etwa 20 mm weiten Glasrohren behelfen, die am unteren Ende mit durchbohrten Stopfen verschlossen werden. In die Stopfen werden Ableitungsrohre befestigt, die mit je einem Schlauchstück und einem Quetschhahn verbunden werden.

Wird der Kationenaustauscher von der in unserem Versuch verwendeten Kalziumsulfatlösung durchflossen, so werden die Kalzium-Ionen in das Netzwerk eingebaut, und die Wasserstoff-Ionen des Ionenaustauschers gehen dafür in die Lösung:

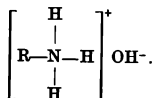


Oft findet man auch die Darstellung:

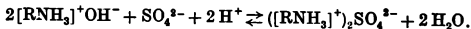


Folglich lassen sich, nachdem die Kalziumsulfatlösung den Kationenaustauscher passiert hat, keine Kalzium-Ionen nachweisen. Die Lösung reagiert jedoch sauer.

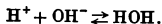
Der Anionenaustauscher ist ein Makromolekül, in dessen Netzwerk basische Gruppen, beispielsweise substituierte Ammoniumgruppen, eingebaut sind:



Die Sulfat-Ionen werden vom Gitter des Anionenaustauschers eingebaut, wobei gleichzeitig Wasserstoff-Ionen verbraucht werden:



Ein etwaiger Überschuß von Wasserstoff-Ionen wird durch weitere Hydroxid-Ionen des Anionenaustauschers neutralisiert:



Wenn das Wasser die beiden Kolonnen durchflossen hat, ist es praktisch salzfrei und neutral und kann an Stelle von destilliertem Wasser verwendet werden. Mit den Mitteln des Schulversuches ist keine Leitfähigkeit des entsalzten Wassers festzustellen. Jedes Ionenaustauschermaterial hat eine spezifische Beladungskapazität. Sie kann 1 bis 10 Grammäquivalente an Kationen beziehungsweise Anionen je Kilogramm Trockensubstanz betragen. Natürlich wird der Austauscher bereits vor dem Erreichen der maximalen Beladungskapazität für ein analytisches Arbeiten unbrauchbar. Ein Teil der Ionen, die absorbiert werden sollen, passiert das Filter bereits, wenn etwa 60% der Beladungskapazität überschritten sind.

64 Regenerieren des Wofatits

Kationenaustauscher, Anionenaustauscher, Salzsäure (4n), Natronlauge (3n bis 4n), Bariumchloridlösung, Ammoniummähndial(oxalat)-lösung, Methylorange, Phenolphthaleinklösung

Durchführung a: Den bei Versuch 63 verwendeten Kationenaustauscher behandelt man wie in den vorbereitenden Arbeiten zu Versuch 63 mehrmals mit 4n-Salzsäure,

den Anionenaustauscher mit Natronlauge. Das Filtrat des Kationenaustauschers prüft man mit Ammoniumäthandiatlösung auf Kalzium-Ionen und das Filtrat des Anionenaustauschers mit Bariumchloridlösung auf Sulfat-Ionen.

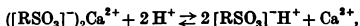
Anschließend versetzt man den Ionenaustauscher mehrmals mit weiteren Anteilen an Säure beziehungsweise Lauge, bis sich in den Filtraten keine Kalzium- beziehungsweise Sulfat-Ionen mehr nachweisen lassen. Dann sind die Austauscher, wie in den Vorbemerkungen beschrieben, mit destilliertem Wasser zu behandeln, bis die Filtrate gegen Methylorange und Phenolphthalein neutral reagieren.

Ergebnis: In dem Filtrat, das den Kationenaustauscher passierte, entsteht ein Niederschlag von Kalziumäthandiat. Im Filtrat, das den Anionenaustauscher passierte, lassen sich Sulfat-Ionen nachweisen.

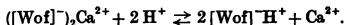
Erläuterung: Jeder Ionenaustauscher nimmt nur eine bestimmte Menge Ionen auf. Ist dieser Wert überschritten, so wird der Ionenaustauscher unwirksam und muß regeneriert werden.

Ionenaustauscher lassen sich mehrmals regenerieren. Man behandelt zu diesem Zweck Kationenaustauscher mit verdünnter Säure und Anionenaustauscher mit verdünnter Lauge. Dabei laufen die in Versuch 63 erläuterten Vorgänge in der umgekehrten Richtung ab:

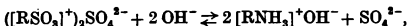
Kationenaustauscher:



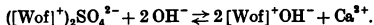
oder:



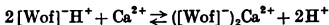
Anionenaustauscher:



oder:

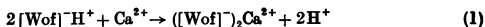


Diese Austauscherreaktionen sind eindeutig chemische Vorgänge, denn es werden äquivalente Mengen der Ionen ausgetauscht. Man kann mit Hilfe der Versuche 63 und 64 auch den Begriff der umkehrbaren Reaktion und das Prinzip von LE CHATELIER-BRAUN — und zwar insbesondere den Einfluß der Konzentration der Reaktionspartner — erläutern. Zu diesem Zweck geht man von der Reaktion

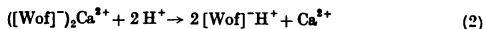


aus und läßt sowohl die „Hin“reaktion (Versuch 63) als auch die „Rück“reaktion gleichzeitig in 2 Versuchen nebeneinander laufen.

Zunächst liegt die Konzentration der Kalzium-Ionen in der Austauschersäule weit über der Konzentration der Wasserstoff-Ionen. Der Vorgang läuft also zunächst praktisch vollständig im Sinne der Gleichung



ab. Dabei reichert sich die Lösung im Austauscher allmählich mit Wasserstoff-Ionen an, so daß allmählich auch die Reaktion



abzulaufen beginnt.

Schließlich erreicht die Konzentration an Wasserstoff-Ionen in der Lösung einen Wert, bei dem gemäß der Gleichung (1) genau so viele Kalzium-Ionen gebunden werden, wie gemäß Gleichung (2) in Lösung gehen.

Die Reaktionen (1) und (2) haben in diesem Falle die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit, das heißt es werden durch Vorgang (1) gerade so viel Wasserstoff-Ionen in die Lösung entsandt und Kalzium-Ionen absorbiert, wie durch Vorgang (2) Wasserstoff-Ionen absorbiert und Kalzium-Ionen in die Lösung entsandt werden.

65 Weitere Austauschvorgänge¹

Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Schwefelwasserstoffentwickler

3 Kationenaustauscher (nach Versuch 63 vorbereitet), Silbernitratlösung, Kalziumsulfatlösung, Ammoniaklösung, Natriumchloridlösung (etwa 0,1 n), Kupfersulfatlösung (etwa 0,2% ig), Salpetersäure (verd.), Lackmuspapier (blau)

Durchführung: Man läßt durch je eine Kationenaustauschersäule folgende Lösungen laufen:

- eine etwa 0,1 n-Natriumchloridlösung,
- eine verdünnte Kupfersulfatlösung,
- eine verdünnte, etwa 0,2% ige Kupfersulfatlösung, der man so viel Ammoniaklösung zugefügt hat, bis sich ein anfänglich entstehender Niederschlag wieder löst. Die Lösung muß so verdünnt sein, daß die blaue Farbe aufgehellt ist, aber noch deutlich sichtbar bleibt.

Die Lösung a wird nun mit Lackmuspapier und entsprechend Versuch 3, 4 oder 5 auf Natrium-Ionen geprüft. Die Lösungen b und c sind mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen.

Ergebnis:

- Das Filtrat reagiert sauer, eine Probe auf Natrium-Ionen fällt negativ aus; mit Silbernitratlösung (mit Salpetersäure ansäuern!) lassen sich Chlorid-Ionen nachweisen.
- und c) Die blaue Farbe ist verschwunden, Schwefelwasserstoffwasser gibt mit einer Probe des Filtrats keine Reaktion.

Erläuterung:

- Natrium-Ionen werden gegen Wasserstoff-Ionen ausgetauscht.
- und c) die Pentaquokupfer(II)-Ionen $[Cu(H_2O)_5]^{2+}$ beziehungsweise Tetramminkupfer(II)-Ionen $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ werden gegen Wasserstoff-Ionen ausgetauscht.

Bemerkung: Man vermeide im Schulversuch das Arbeiten mit Chrom(III)-Ionen, da dieses Ion mit den aktiven Gruppen des Ionenaustauschers Komplexe bildet und nur unter großen Schwierigkeiten wieder aus dem Ionenaustauscher entfernt werden kann. Auch die Arbeit mit dreiwertigem Eisen wird nicht empfohlen, da es selbst in stark saurer Lösung zu kolloidem Eisen(III)-hydroxid hydrolysiert ist und nur schlecht aus der Austauschersäule entfernt werden kann.

¹ Naumann, Dr. C.: Chemie in der Schule, 1954, Heft 1, Seite 20ff.

Starke Oxydationsmittel wie Hypochlorite oder Salpetersäure mit einer Konzentration von über 8% greifen den Ionenaustauscher an.

Auch Barium-Ionen werden vom Austauscher besonders festgehalten, so daß die Substanz lange Zeit mit Säure behandelt werden muß, um diese Ionen wieder zu entfernen.

Strontium und Barium

Nachweis von Strontium und Barium

Fällung von Strontium-Ionen und Barium-Ionen durch Sulfat-Ionen 66

Reagenzgläser

Bariumsalzlösung, Strontiumsalzlösung, gesättigte Kalziumsulfatlösung (Gipswasser), gesättigte Strontiumsulfatlösung

Durchführung: Im Reagenzglas versetzt man

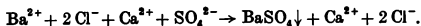
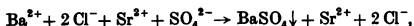
1. eine Strontiumsalzlösung mit einer kaltgesättigten Kalziumsulfatlösung,
2. eine Bariumsalzlösung
 - a) mit einer kaltgesättigten Kalziumsulfatlösung (Gipswasser),
 - b) mit einer gesättigten Strontiumsulfatlösung.

Ergebnis 1: Nach längerem Stehen trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Strontiumsulfat.

Ergebnis 2: Mit Kalziumsulfatlösung entsteht augenblicklich eine Bariumsulfatfällung. Selbst die Strontiumsulfatlösung, die noch weniger Sulfat-Ionen enthält, ergibt mit Bariumsalzen noch eine Trübung.

Erläuterung: Mit Barium-Ionen bildet sich sofort Bariumsulfat. Die Trübung durch Strontiumsulfat tritt sehr langsam auf (bisweilen erst nach Stunden!).

Bariumsulfat ist noch schwerer löslich als die Sulfate des Kalziums und des Strontiums. Die Löslichkeit nimmt von Kalziumsulfat über Strontiumsulfat zu Bariumsulfat ab.



Fällung von Strontium- und Barium-Ionen mit Chromat- und Dichromat-Ionen 67

Reagenzgläser

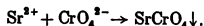
Strontiumsalzlösung, Bariumsalzlösung, Kaliumchromatlösung, Kaliumdichromatlösung, Natriumäthanatlösung

Durchführung: Man versetzt im Reagenzglas

1. eine neutrale Strontiumsalzlösung,
2. eine neutrale Bariumsalzlösung
 - a) mit Kaliumchromatlösung,
 - b) mit Kaliumdichromatlösung.

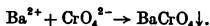
Ergebnis: Kaliumchromat fällt

1. aus neutralen und schwach ammoniakalischen, ziemlich konzentrierten Strontiumsalzlösungen gelbes Strontiumchromat:



Verdünnte Strontiumsalzlösungen ergeben keine Fällung (Unterschied gegenüber Barium!). Strontiumchromat ist in Wasser schwerlöslich;

2. aus neutraler Bariumsalzlösung gelbes Bariumchromat:

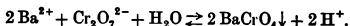


Kaliumdichromat fällt

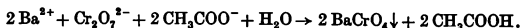
1. Strontiumsalze nicht (Unterschied gegenüber Barium!),

2. gelbes Bariumchromat; die Fällung ist jedoch nicht vollständig (siehe Erläuterung).

Erläuterung: Die Trennung der Barium-Ionen von Strontium-Ionen und Kalzium-Ionen wird mit Kaliumdichromat durchgeführt. Die Barium-Ionen fällt man durch Zusatz von Kaliumdichromat als Bariumchromat aus:



Die Fällung ist aber, da das Bariumchromat in Säuren löslich ist, nicht vollständig, weil bei der Reaktion Wasserstoff-Ionen entstehen. Diese kann man mit Natriumäthanat abpuffern. Dabei wird freie Äthansäure (Essigsäure) gebildet. Bei Überschuß von Natriumäthanat wird die Dissoziation der Äthansäure so stark zurückgedrängt, daß nur äußerst wenig Wasserstoff-Ionen vorhanden sind. Die Fällung des Bariumchromats ist dann vollständig:



Ein *Puffer* ist ein Gemisch einer schwachen Säure mit einem völlig dissoziierten Salz dieser schwachen Säure beziehungsweise ein Gemisch einer schwachen Base mit einem völlig dissoziierten Salz dieser schwachen Base. Bei dem Puffersystem Äthansäure/Natriumäthanat wird zum Beispiel die Konzentration der Wasserstoff-Ionen durch die hinzugefügte Menge der Äthanat-Ionen des Natriumäthanats auf Grund der Dissoziationskonstante genau festgelegt. Kommen weitere Wasserstoff-Ionen dazu, so bilden sie mit den reichlich vorhandenen Äthanat-Ionen schwach dissoziierte Äthansäure und verlieren daher ihre Wirkung.

68 Nachweis von Strontium und Barium durch Flammenfärbung

*Bunsenbrenner, Magnesiastäbchen, Kapillarrohr
Bariumsalze, Strontiumsalze, Salzsäure (konz.)*

Durchführung: Man bringt

a) Strontiumsalze (außer Strontiumsulfat),

b) Bariumsalze (außer Bariumsulfat)

mit einem Magnesiastäbchen in eine nichtleuchtende Brennerflamme.

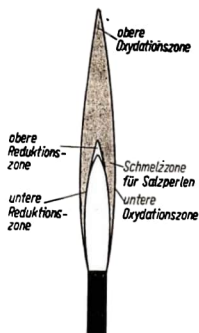


Abb. 36 Oxydations- und Reduktionszonen der Flamme des Bunsenbrenners

Ergebnis:

a) Durch leicht verdampfbare Strontiumverbindungen wird die Brennerflamme karminrot gefärbt.

Beim Betrachten durch ein Kobaltglas erscheint die Flamme purpurfarbig.

b) Leicht verdampfbare Bariumsalze färben die nicht-leuchtende Brennerflamme gelbgrün.

Bemerkungen: Um die Nitrats und Oxide in die leicht verdampfbaren Chloride überzuführen, befeuchte man stets die Barium- und Strontiumverbindungen mit konzentrierter Salzsäure. Bariumsulfat ist mit der Brennerflamme wegen seiner Schwerflüchtigkeit nicht anzuregen. Zum Nachweis hält man Bariumsulfat in den oberen Reduktionsraum der Brennerflamme (Abb. 36). Hierbei wird es zu Bariumsulfid reduziert. Dieses befeuchtet man anschließend mittels eines Kapillarrohres mit Salzsäure und bringt es erneut in die Flamme. Salzsäure verwandelt das Sulfid in Chlorid, mit dem eine deutliche Flammenfärbung erzielt wird.

Bariumverbindungen

Reaktionen des Bariumchlorids mit Natriumnitrat 69

Beispiele einer Reaktion zwischen reziproken Salzpaaren.

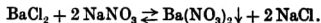
Erlenmeyerkolben

Bariumchloridlösung, Natriumnitratlösung

Durchführung: Man versetzt in einem Erlenmeyerkolben eine konzentrierte Bariumchloridlösung mit einer konzentrierten Natriumnitratlösung.

Ergebnis: Es fällt Bariumnitrat aus.

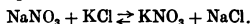
Erläuterung:



Es handelt sich um ein reziprokes (d. h. um ein wechselseitig wandelbares) Salzpaar, bei dem sich ein Gleichgewicht zwischen allen vier möglichen Komponenten einstellt. Da die Löslichkeit des Bariumnitrats geringer ist als die Löslichkeit des Bariumchlorids, verschiebt sich das Gleichgewicht auf die rechte Seite. Die Abscheidung des Bariumnitrats wird dadurch ermöglicht, daß es, ganz besonders in der Kälte, das schwerstlösliche der vier Salze des Gleichgewichts ist. Die folgende Tabelle zeigt die Löslichkeiten dieser Salze bei verschiedenen Temperaturen:

Temperatur in °C	Löslichkeit Bariumchlorid in g je 100 ml H ₂ O	Löslichkeit Natriumnitrat in g je 100 ml H ₂ O	Löslichkeit Bariumnitrat in g je 100 ml H ₂ O	Löslichkeit Natriumchlorid in g je 100 ml H ₂ O
0	30,7	70,7	4,95	
10	33,3		7,0	35,70
20	35,7	88,0	9,1	35,85
40	40,7	104,9	14,4	36,42
60	46,4	124,7	20,3	37,05
80	52,4	148,0	27,2	38,05
100	58,7	176,0	34,2	39,20

Bemerkung: Die Reaktion zwischen reziproken Salzpaaren wendet man praktisch bei der Konversion des Salpeters an:



Die Trennung der entstehenden Salze ist dadurch möglich, daß Kaliumnitrat in der Kälte, Natriumchlorid aber in der Wärme das schwerstlösliche Salz ist.

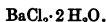
70 Quantitative Entwässerung von Bariumchlorid

Quantitative Untersuchungen über den Gehalt an Kristallwasser liefern bei Reihenversuchen an Bariumchlorid sehr gute Ergebnisse.

*Waage, Mörser mit Pistill, Porzellantiegel mit Deckel, Dreifuß, Tondreieck, Bunsenbrenner, Exsikkator
Bariumchlorid*

Durchführung: Man läßt Reihenversuche folgendermaßen durchführen: Bariumchlorid wird im Mörser zerkleinert und in einen vorher im Exsikkator getrockneten Porzellantiegel gefüllt, der mit einem Deckel verschlossen wird. Dann tariert man den Tiegel mit Inhalt aus und erhitzt ihn anschließend ohne Deckel etwa 10 Minuten mäßig über der Brennerflamme. Nach dem Erkalten wird die Masse des Tiegels mit Inhalt erneut festgestellt. Bei den Versuchen geht man etwa von 3 bis 4 g Substanz aus.

Ergebnisse: 3 g Bariumchlorid ergeben Durchschnittswerte von etwa 2,55 g wasserfreiem Salz. Das Molekulargewicht des wasserfreien Bariumchlorids beträgt 208. 208 g wasserfreies Bariumchlorid entsprechen nach den Versuchsergebnissen 244,7 g wasserhaltiger Substanz, das heißt auf 1 Mol Bariumchlorid kommen 2 Mole Kristallwasser. Die Formel der wasserhaltigen Substanz lautet also:



71 Darstellung von Bariumoxid aus Bariumnitrat

Beispiel einer Zersetzung von Nitraten mehrwertiger Metalle.

*Mörser mit Pistill, Porzellantiegel, Dreifuß, Tondreieck, Bunsenbrenner
Bariumnitrat*

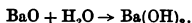
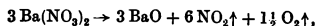
Durchführung: Bariumnitrat wird zerstoßen und im Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner stark erhitzt.

Ergebnis: Beim Glühen des Nitrats bilden sich Bariumoxid, Stickstoffdioxid und Sauerstoff. In ähnlicher Weise zersetzen sich alle Nitrats mehrwertiger Metalle.

Weiterführung: Man besprengt das entstandene Bariumoxid nach dem Erkalten mit Wasser.

Ergebnis: Unter starker Wärmeentwicklung entsteht Bariumhydroxid, wobei das überschüssige Wasser als Dampf entweicht.

Erläuterung:



Gruppencharakter der Erdalkalimetalle

Die unterschiedliche Reaktion der Erdalkalimetalloxide mit Wasser 72

2 behelfsmäßige Thermoskope, 3 Pipetten

Magnesiumoxid, Kalziumoxid, Bariumoxid

Je eine Spatelspitze Magnesiumoxid, Kalziumoxid und Bariumoxid werden in den trockenen Reaktionsraum der Thermoskope gegeben. Dann läßt man von je einem Schüler gleichzeitig mit Pipetten zu den drei Oxiden je $\frac{1}{2}$ ml Wasser tropfenweise zufließen. Der Ausschlag der Manometerflüssigkeit in den Thermoskopen ist zu beobachten.

Ergebnis: Die Reaktionswärme steigt vom Magnesiumoxid zum Bariumoxid an. Beim Kalziumoxid setzt die Reaktion oft erst nach einigen Minuten ein.

Die unterschiedliche Alkalität von Erdalkalimetallhydroxidlösungen 73

a) Trichter, Filtrierpapier, Reagenzgläser, Universalindikator, Flaschen mit Gummistopfen

Lösungen von Magnesiumhydroxid, Kalziumhydroxid und Bariumhydroxid (gesättigt)

b) wie a, ferner 3 Pipetten, 3 Büretten, 3 Bechergläser

destilliertes Wasser, Salzsäure (0,1n), Methylorange

Durchführung a: Man fügt zunächst zu Magnesiumoxid, Kalziumoxid und Bariumoxid tropfenweise aus einer Pipette so viel destilliertes Wasser hinzu, wie die Oxide aufsaugen, und gibt noch einen kleinen Überschuß dazu. Nachdem die Reaktion eingesetzt hat, wird noch weiter Wasser zugesetzt, jedoch immer nur so viel, wie von der Substanz aufgenommen wird. Nach dem Abklingen der Reaktion verrührt man die entstandenen Hydroxide mit einem Überschuß von Wasser zu einem Brei, der weiter zu verdünnen ist.

Nun wird abfiltriert; die klaren Filtrate werden in luftdicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Eine Probe der Lösungen prüft man mit dem Universalindikator.

Ergebnis: Die Magnesiumhydroxidlösung ergibt einen pH-Wert von etwa 10. Die Lösungen von Kalziumhydroxid und Bariumhydroxid ergeben eine stark alkalische Reaktion (pH-Wert unter 12). Eine Stufung ist mit dem Universalindikator nicht festzustellen.

Durchführung b: Unter Berücksichtigung der Hinweise in Kapitel (S. 229 ff.) 9 titriert man nun je 10 ml dieser Lösungen mit 0,1n-Salzsäure gegen Methylorange.

Ergebnis: Bei Magnesiumhydroxidlösung erfolgt der Farbumschlag bereits nach dem ersten Tropfen. Die größte Menge an Salzsäure wird bei der Titration von gesättigter Bariumhydroxidlösung verbraucht. Man berechne aus der Menge der verbrauchten Salzsäure die Konzentration der Lösungen an Hydroxid-Ionen und den pH-Wert.

Erläuterung: Die Löslichkeiten der Erdalkalihydroxide haben bei Raumtemperaturen folgende Werte¹:

$$\text{Mg(OH)}_2: 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{Ca(OH)}_2: 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{Ba(OH)}_2: 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Da bei der Dissoziation von einem Mol Erdalkalimetallhydroxid zwei Grammionen an Hydroxid-Ionen entstehen, liegen in den Lösungen

$$2,8 \cdot 10^{-4}, 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ und } 4,0 \cdot 10^{-1}$$

Grammionen an Hydroxid-Ionen je Liter der Lösung vor.

74 Die unterschiedliche thermische Spaltbarkeit der Erdalkalimetallkarbonate

3 Brenner, 3 Reagenzgläser, 3 kleine Reagenzgläser, Schlauchverbindungen, rechtwinklig gebogene Gasableitungsrohre

Barytwasser oder Kalkwasser, Magnesiumkarbonat, Kalziumkarbonat, Bariumkarbonat, Salzsäure (verd.)

Durchführung: Man erhitzt in kleinen Reagenzgläsern Magnesiumkarbonat, Kalziumkarbonat und Bariumkarbonat. An die Reagenzgläser schließt man ein Gasableitungsrohr an, das in Baryt- oder Kalkwasser eintaucht.

Es ist gleichzeitig mit dem Erhitzen zu beginnen und die Stärke der Gasentwicklung zu beobachten.

Ergebnis: Magnesiumkarbonat zersetzt sich am leichtesten, Kalziumkarbonat läßt sich nur bei heller Rotglut zersetzen, Bariumkarbonat ist unter diesen Versuchsbedingungen nicht zu zersetzen.

Weiterführung: Man übergießt die entstandenen Glührückstände nach dem Erkalten mit Salzsäure.

Ergebnis: Wurde das Magnesiumkarbonat eine genügend lange Zeit geglüht, so läßt sich durch die Säure kein Kohlendioxid austreiben. Der Glührückstand von Kalziumkarbonat reagiert noch kräftig mit Salzsäure, desgleichen der Rückstand vom Bariumkarbonat. Daraus folgt, daß Kalziumkarbonat und Bariumkarbonat nur unvollständig zersetzt wurden.²

¹ Jander/Wendt: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Leipzig 1952, Seite 77.

² Bariumkarbonat wird unter diesen Versuchsbedingungen gar nicht zersetzt.

3. KAPITEL

Erdmetalle

Aluminium als Vertreter der Erdmetalle

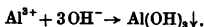
Nachweis von Aluminium

Fällung der Aluminium-Ionen durch Alkalimetallaugen 75

*Kohlendioxidentwickler, Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Aluminiumsalzlösung, Kalilauge, Ammoniumchlorid*

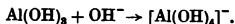
Durchführung: Eine Lösung eines Aluminiumsalzes (Alaun oder Aluminiumchlorid) wird im Reagenzglas mit Kali- oder Natronlauge versetzt.

Ergebnis: Es entsteht ein weißer, gallertartiger Niederschlag von Aluminiumhydroxid:



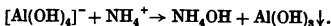
Weiterführung: Man setzt Lauge im Überschuß zu.

Ergebnis: Im Laugenüberschuß löst sich das ausgefällte Hydroxid durch Bildung von Alkalimetallaluminat:



Weiterführung: Man versetzt einen Teil der Aluminatlösung mit festem Ammoniumchlorid oder einer konzentrierten Lösung dieses Salzes und erhitzt zum Sieden.

Ergebnis: Das Aluminiumhydroxid fällt wieder aus:



Erläuterung: Bei Zugabe von Ammoniumchlorid entsteht in der alkalischen Aluminatlösung Ammoniakhydrat, dessen Dissoziationskonstante

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = K \text{ ist.}$$

Bei reichlicher Zugabe von Ammonium-Ionen wird die Hydroxid-Ionenkonzentration der Aluminatlösung so gering, daß Aluminiumhydroxid ausfällt. Im Gegensatz zu Magnesiumhydroxid löst sich aber Aluminiumhydroxid nicht in der ammoniumchloridhaltigen Lösung. Durch Erhitzen vervollständigt man die Aluminiumhydroxid-Fällung, weil dann Ammoniak entweicht und zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts aus Ammonium-Ionen und Hydroxid-Ionen nachgebildet wird. Die verbrauchten Hydroxid-Ionen werden durch weiteren Zerfall des Aluminats ersetzt.

Weiterführung: In den anderen Teil der Alkalimetallaluminatlösung wird Kohlendioxid bis zur Sättigung eingeleitet.

Ergebnis: Es fällt wieder Aluminiumhydroxid aus.

Erläuterung: $2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

In der alkalischen Lösung werden die durch Dissoziation der Kohlensäure entstehenden Wasserstoff-Ionen von den Hydroxid-Ionen unter Bildung von Wasser chemisch gebunden. Die Wasserstoff-Ionen werden durch Nachdissoziation der Kohlensäure, die Hydroxid-Ionen durch den Zerfall des Aluminats nachgebildet. Da man die Kohlensäure durch Zuleiten von Kohlendioxid ersetzt, erreicht man eine vollständige Abscheidung des Aluminiumhydroxids.

76 Fällung der Aluminium-Ionen durch Ammoniak und Alkalimetallkarbonate

2 Reagenzgläser

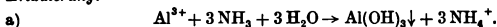
Kongorot, Aluminiumsalzlösung, Ammoniaklösung, Natriumkarbonatlösung

Durchführung: In 2 Reagenzgläsern wird eine Aluminiumsalzlösung

- a) mit Ammoniaklösung,
- b) mit Alkalimetallkarbonatlösung versetzt.

Ergebnis: In jedem Falle entsteht eine Fällung von weißem Aluminiumhydroxid.

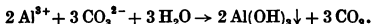
Erläuterung:



Die Fällung ist im Überschuß von verdünnter Ammoniaklösung unlöslich. Nur durch größere Mengen von konzentrierter Ammoniaklösung macht sich eine Lösung durch Aluminatbildung bemerkbar.

Bemerkung: Bei sehr kleinen Aluminiummengen entstehen undeutliche Fällungen. Man kann in diesem Falle die Lösung vor der Fällung mit wenig Kongorot anfärben. Da Aluminiumhydroxid den Farbstoff absorbiert, hebt sich die rötlich gefärbte Fällung von der weniger gefärbten Lösung deutlich ab.

b) Alkalimetallkarbonate fällen ebenfalls Aluminiumhydroxid:



Primär gebildetes Aluminiumkarbonat unterliegt sofort der Hydrolyse.

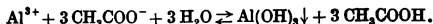
77 Fällung der Aluminium-Ionen durch Äthanate (Azetate)

Reagenzglas, Brenner

Aluminiumsalzlösung, Natriumäthanat oder Ammoniumäthanat

Durchführung: Man versetzt Aluminiumsalzlösung mit Natriumäthanat oder Ammoniumäthanat, verdünnt mit viel Wasser und erhitzt das Gemisch.

Ergebnis: Während in neutraler oder schwach saurer Lösung zunächst keine Fällung auftritt, bildet sich beim Erhitzen der Lösung zum Sieden ein voluminöser Niederschlag von Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$. Läßt man die Lösung erkalten, so löst sich der Niederschlag wieder auf, wenn das ausgefallene Aluminiumhydroxid nicht zu schnell gealtert ist:



Erläuterung: Die Hydrolyse ist von der Dissoziation und der Konzentration des Wassers abhängig. Sie ist eine Gleichgewichtsreaktion. Beim Erwärmen des Wassers von 25 °C auf 100 °C vergrößert sich das Ionenprodukt des Wassers auf das 70fache. Beim Erkalten erreicht es wieder seinen ursprünglichen Wert von $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$. Wird nur kurze Zeit erwärmt, so daß beim ausgefallenen Aluminiumhydroxid noch keine Teilchenvergrößerung unter Wasserabspaltung (Alterung) eintritt, so löst sich beim Erkalten das Aluminiumhydroxid wieder auf (Rückreaktion in der obigen Gleichung). Der Versuch zeigt die Temperaturabhängigkeit einer chemischen Gleichgewichtsreaktion. Er muß vom Vorführenden besonders sorgfältig ausprobiert werden, da das Aluminiumhydroxid sehr schnell altert und damit unlöslich wird.

Nachweis von Aluminiumverbindungen durch Bildung von THÉNARDS Blau 78

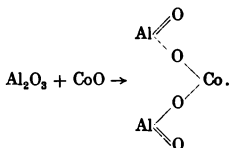
- a) Lötrohr, Brenner, Glasstab, Holzkohle in Stücken
 feste Aluminiumverbindungen, Natriumkarbonat, Kobaltnitratlösung
 b) Porzellantiegel, Tondreieck, Dreifuß, Filtrierpapier, Bunsenbrenner
 Salpetersäure (verd.), feste Aluminiumverbindungen, Kobaltnitratlösung (verd.)

Durchführung a: Man erhitzt feste Aluminiumverbindungen zusammen mit Natriumkarbonat auf Holzkohle vor dem Lötrohr.

Ergebnis: Es entsteht ein weißes, unschmelzbares Oxid.

Weiterführung: Man befeuchtet mit einem Glasstab das Oxid mit einigen Tropfen sehr verdünnter Kobaltnitratlösung und glüht es anschließend in der Oxydationsflamme.

Ergebnis: Es entsteht eine blaue, unschmelzbare Masse von Kobaltaluminat (THÉNARDS Blau):



Bemerkung: Ein Überschuß an Kobaltnitratlösung muß sorgfältig vermieden werden. Das überschüssige Kobaltnitrat geht beim Glühen in schwarzes Kobaltoxid über, das die blaue Färbung des Kobaltaluminats verdeckt.

Durchführung b (Nachweis sehr kleiner Mengen der Aluminiumverbindung): Man befeuchtet ein Röllchen Filtrierpapier mit verdünnter Salpetersäure und streut die zu untersuchende Substanz darauf. Danach ist das Röllchen in einem Porzellantiegel über der Brennerflamme zu erwärmen, damit sich die Verbindung möglichst löst, in das Papier einsickert und sich auf eine größere Oberfläche verteilt. Schließlich gibt man eine geringe Menge stark verdünnter Kobaltnitratlösung zu und glüht den Tiegelinhalt stark.

Ergebnis: Bei Anwesenheit von Aluminium bleibt eine blaue Asche zurück.

Eigenschaften des Aluminiums

79 Erhitzen von Aluminium

Die Durchführungen a bis c als Serienversuch ermöglichen, den Einfluß des Zerteilungsgrades auf den Ablauf einer Reaktion zu zeigen.

- a) Brenner, Glasrohr
Aluminiumpulver
- b) Bunsenbrenner, Tiegelszange
Blattaluminium
- c) Bunsenbrenner, Tiegelszange
Aluminiumblech

Durchführung a: Man bläst Aluminiumpulver (Aluminiumbronze) in eine nichtleuchtende Brennerflamme.

Ergebnis: Das Aluminiumpulver brennt blitzartig unter Aussenden eines weißen Lichtes ab (ähnlich dem Abbrennen von Magnesium).

Durchführung b: Man hält Blattaluminium mit einer Tiegelszange in die nichtleuchtende Brennerflamme.

Ergebnis: Blattaluminium verbrennt unter starker Lichtentwicklung; es brennt langsamer ab als das Aluminiumpulver.

Durchführung c: Man hält einen Aluminiumblechstreifen mit einer Tiegelszange in eine nichtleuchtende Brennerflamme.

Ergebnis: Das Aluminiumblech brennt überhaupt nicht. Anfangs bleibt es blank; bei stärkerem Erhitzen überzieht es sich mit einer grauen Oxidhaut. Diese dünne Schutzschicht ist derart fest und lückenlos, daß sie nicht durchbricht, wenn die Schmelztemperatur des Aluminiums erreicht ist. Das Aluminium sammelt sich in ihrem Innern wie in einer Hülle an.

Bemerkung: Die verschiedene Reaktionszeit bei unterschiedlichem Zerteilungsgrad weist darauf hin, warum pulverisierte feste Stoffe nicht immer erwartungsgemäß reagieren, denn auch bei ihnen schwankt die Teilchengröße beachtlich (grob gepulvert — feinpulverig). Es ist zweckmäßig, an Hand der Versuche die verschieden große Reaktionsfähigkeit der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und des Aluminiums gegenüber Sauerstoff bei gleichem Zerteilungsgrad prüfen zu lassen.

80 Aufhebung der Passivierung des Aluminiums

- a) Lappen
Aluminiumblech, Quecksilber(II)-chloridlösung (Sublimatlösung), Salzsäure (verd.)
- b) wie a), ferner: Gasmeßglocke mit Niveaugefaß, Gummistopfen, hakenförmig gebogener Eisendraht

Durchführung a: Man verreibt auf einem 25 bis 30 cm² großen Stück Aluminiumblech mit einem Lappen wenige Tropfen einer angesäuerten Lösung von Quecksilber(II)-chlorid, bis die Oberfläche wieder trocken ist.

Ergebnis: Als bald überzieht sich das Aluminiumblech mit einer weißen Schicht von Aluminiumoxid, die sich wolkenartig aufbläht. Dabei erwärmt sich das Metall.

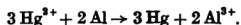
Durchführung b: Man füllt das Niveaugefäß einer Gasmeßglocke derart mit Wasser, daß die Nullpunktmarkierung der Glocke beim Eintauchen mit dem Flüssigkeitsspiegel übereinstimmt.

Ferner bohrt man das gerade Ende des gebogenen Eisendrahtes in den Stopfen ein.

Nun verreibt man auf einem schmalen, mit einer Bohrung versehenen Aluminiumblech mit einem Lappen wenig angesäuerte Quecksilber(II)-chloridlösung, bis die Oberfläche wieder trocken ist. Danach wird das Blech rasch am Eisenhaken befestigt und in die Gasmeßglocke eingeführt. Durch Aufdrücken setzt man den Stopfen luftdicht auf.

Ergebnis: Das Aluminiumblech überzieht sich wiederum mit einer weißen Oxidschicht, das Wasser steigt in die Gasmeßglocke, bis es $\frac{1}{2}$ des Raumes eingenommen hat.

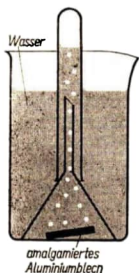
Erläuterung: Gemäß der Spannungsreihe der Elemente wird das Quecksilber(II)-Ion des Quecksilberchlorids durch Aluminium zu elementarem Quecksilber reduziert, wobei Aluminiumchlorid entsteht:



Das entstehende Quecksilber löst Aluminium. Dieses steigt an die Oberfläche und wird durch den Sauerstoff aus der Luft oxydiert.

Aufhebung der Passivierung des Aluminiums und Reaktion des Metalls mit Wasser 81

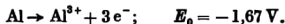
*Becherglas (hohe Form), Trichter, Reagenzglas
Quecksilber(II)-chloridlösung (Sublimat), Salzsäure (verd.),
Aluminiumblech*



Durchführung: Man amalgamiert (siehe Versuch 80) Aluminiumblech oder Aluminiumfolie (fälschlich auch als Stanniol bezeichnet) und bringt das Metall in ein Becherglas mit Wasser. Darüber stülpt man einen Trichter und fängt das entstehende Gas in einem Reagenzglas auf (Abb. 37).

Ergebnis: Amalgamiertes Aluminium reagiert mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff.

Erklärung: Aluminium ist entsprechend der Spannungsreihe ein stark elektropositives Metall



Hebt man die Passivierung durch das Amalgamieren auf, so reagiert es mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff:

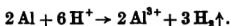


Abb. 37 Reaktion von amalgamiertem Aluminium mit Wasser

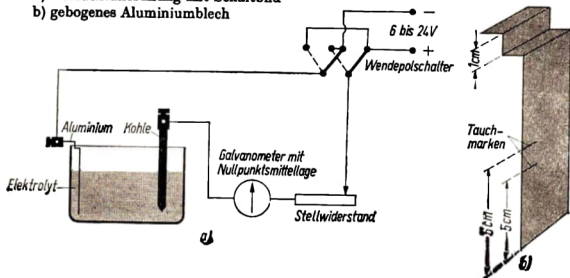
82 Elektrolytische Oxydation von Aluminium¹

*Stromversorgungsgerät, Strommeßgerät, Spannungsmessgerät, Stromzuleitungen, 4 Abgreifklemmen, Stellwiderstand, pneumatische Wanne, Stativ
Aluminiumblech (2 cm × 12 cm, 2 mm stark), Bogenlichtkohle, Äthandisäure (Ozalsäure, krist.) oder Schwefelsäure (konz.), Alizarin S, destilliertes Wasser*

Durchführung: Man biegt das Stück Aluminiumblech an einer Seite dreimal rechtwinklig um (Abb. 38b) und hängt es mit Hilfe eines Stativs in eine pneumatische Wanne. Das Blech ist mit dem Minuspol einer Stromquelle zu verbinden und ein Volt- und Amperemeter anzuschließen (Abb. 38a).

Abb. 38 Verfahren zur elektrolytischen Oxydation von Aluminium

- a) Versuchsanordnung mit Schaltbild
b) gebogenes Aluminiumblech



Nun wird die Kohlenanode in die pneumatische Wanne gebracht und der Elektrolyt derart eingefüllt, daß das Aluminiumblech 6 cm tief eintaucht. Den Elektrolyten stellt man entweder durch Auflösen von 5,5 g kristalliner Äthandisäure in Wasser und Auffüllen auf 100 ml oder durch Verdünnen von 1 ml konzentrierter Schwefelsäure auf 100 ml her. Bei einer Spannung von etwa 6 V läßt man einen Strom durch die Lösung fließen und reguliert auf eine Stromstärke von 0,5 bis 1 A · dm⁻². Nach kurzer Zeit hebt man das Aluminiumblech etwas an, so daß es nur noch 5 cm tief in den Elektrolyten eintaucht (Abb. 38b) und liest nochmals die Stromstärke ab. Nun wird umgepolt, so daß das Aluminiumblech als Anode, die Bogenlichtkohle als Katode arbeitet und erhöht die Spannung auf etwa 14 bis 15 V, da die Stromstärke rasch sinkt. Man elektrolysiert etwa 10 Minuten. Danach ist, ohne den Strom zu unterbrechen, das Aluminiumblech aus der Elektrolytlösung herauszuziehen, mit destilliertem Wasser abzuspülen und abzutrocknen. Mit der Katode (Bogenlichtkohle) prüft man den Teil des Aluminiumbleches, der sich nicht in der Badflüssigkeit befand, der nur als Katode geschaltet war und den 5 cm breiten Streifen, der als Anode geschaltet war, auf ihre

¹ Kolb, L.: Mathematik, Physik und Chemie in der Schule, 1952, Heft 4, Seite 201 ff.,
Müller, E.: Elektrochemisches Praktikum, 8. Auflage, Dresden und Leipzig 1950, S. 239 ff.

Leitfähigkeit. Dazu wird das Aluminiumblech an den entsprechenden Stellen an die Kohle gehalten und der Ausschlag des Meßinstrumentes beobachtet.

Ferner bringt man wenige Tropfen einer Lösung, die mit Aluminiumoxid Farblacke bildet, auf das elektrolytisch oxydierte Blech und verteilt sie über die gesamte Oberfläche.

Das Blech ist mit einem kleinen Brenner zu erhitzen bis die Farblösung zu dampfen beginnt. Man spült das Blech ab und versucht, die entstandene Färbung abzureiben.

Ergebnis: Schaltet man das Aluminiumblech als Katode, so wird der elektrische Strom relativ gut geleitet: An den Elektroden entstehen Wasserstoff und Sauerstoff. Wird umgepolt, so schlägt das Strommeßgerät zunächst nur gering aus. Der Ausschlag wird erst größer, wenn die Spannung beträchtlich erhöht wird. Prüft man die Oberfläche des Bleches durch Abtasten mit der Katode auf Leitfähigkeit, so zeigt das Strommeßgerät nur dann Stromfluß an, wenn der Teil des Bleches, der nicht in das Bad tauchte und der lediglich als Katode geschaltete Streifen mit der Kohle berührt wurden. Berührt man die Oberfläche des Teils des Bleches, der als Anode geschaltet war, so ergibt sich kein Ausschlag.

Bringt man auf das Aluminiumblech eine Lösung von Alizarin S, so wird nur der Teil, der als Anode geschaltet war, abriebfest eingefärbt.

Erläuterung: Aluminium überzieht sich an der Luft mit einer unsichtbaren, dünnen Schicht von Aluminiumoxid Al_2O_3 , das einen zusammenhängenden Film bildet und dem Aluminium eine relativ große Beständigkeit gegen den Sauerstoff der Luft und korrodierende Einflüsse verleiht.

Durch anodische Oxydation kann diese Schicht noch wesentlich verstärkt und das Metall damit widerstandsfähiger gemacht werden. Dieser Prozeß wird technisch in großem Maße durchgeführt.

Löslichkeit des Aluminiums in Säuren und Laugen 83

Wichtiger Versuch zum Nachweis der verschiedenen Einwirkung oxydierender und nicht-oxydierender Säuren.

a) 3 Reagenzgläser

Salzsäure (verd.), Schwefelsäure (verd.), Salpetersäure (konz.), Aluminiumblechschnitzel

- b) Reagenzglas mit seitlichem Ansatzstutzen, durchbohrter Stopfen, Tropftrichter, Stativ, Brenner, Gasableitungsröhr, Schlauchverbindung, pneumatische Wanne, Becherglas, Kohlendioxidentwickler, Reagenzglas
Aluminiumgrüß, Natronlauge (verd.)

Durchführung a: In Reagenzgläsern übergießt man Aluminiumblechschnitzel

- a) mit verdünnter Salzsäure,
b) mit verdünnter Schwefelsäure,
c) mit konzentrierter Salpetersäure.

Ergebnis:

a) und b) In Salzsäure und Schwefelsäure löst sich Aluminium leicht unter Wasserstoffentwicklung:



c) Das Aluminium wird von kalter konzentrierter Salpetersäure nicht angegriffen (Passivität).

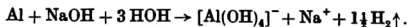
Erläuterung: Entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe ($E_0 = -1,67 \text{ V}$) lösen nichtoxydierende Säuren Aluminium unter Wasserstoffentwicklung. Diese unterbleibt in sehr schwachen Säuren (organische Säuren).

Durch konzentrierte oder verdünnte Salpetersäure werden Eisen, Aluminium, Nickel, Kobalt und Chrom in einen edelmetallähnlichen Zustand übergeführt. In diesem „passiven“ Zustand sind sie gegen verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure beständig. Erst beim Sieden in diesen Säuren gehen sie plötzlich in den „aktiven“ Zustand über. Beim Behandeln mit konzentrierter oder verdünnter Salpetersäure werden die Metalle wieder passiv. Die Ursache für dieses Verhalten ist noch nicht geklärt. Wahrscheinlich besteht in den beiden Zuständen ein Unterschied in der Elektronenkonfiguration in der Oberfläche der Metalle.

Durchführung b: Man füllt in ein Reagenzglas mit seitlichem Ansatz ein wenig Aluminiumgrieß (oder Aluminiumblechschnitzel) und befestigt das Glas an einem Stativ. Man verschließt es mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein Tropftrichter geführt ist (Abb. 39). Nun gibt man verdünnte Natronlauge in den Trichter und läßt diese auf das Aluminium tropfen. Hierbei wird das Glas vorsichtig erwärmt, bis die Gasentwicklung einsetzt. Das entstehende Gas wird mit einem Gasableitungsrohr in eine pneumatische Wanne geleitet und in umgestülpten Reagenzgläsern aufgefangen. Man prüft das Gas, indem man es an einer Flamme entzündet (Knallgasprobe).

Ergebnis: Aluminium löst sich in Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung zu Aluminat. Der Wasserstoff brennt mit schwach sichtbarer heißer Flamme ab.

Erläuterung:



Weiterführung: In die klare Lösung leitet man Kohlendioxyd ein.

Ergebnis: Es entsteht eine weiße, voluminöse Hydroxidfällung:

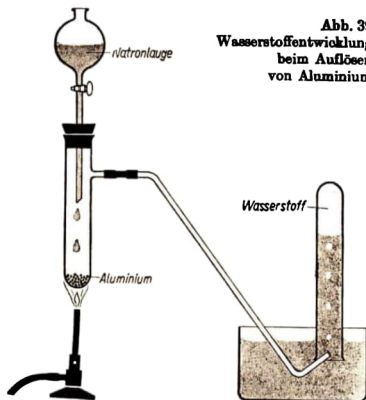


Abb. 39
Wasserstoffentwicklung
beim Auflösen
von Aluminium

Durchführung a wird mit geringem Aufwand durchgeführt. Durchführung b ermöglicht eine eingehendere Beobachtung der Erscheinungen (Untersuchung des Eisenregulus). Durchführung c zeigt besonders augenfällig den thermischen Effekt der Reaktion.

Vorbereitende Arbeiten

4 Weithalsflaschen, Pipettenflasche mit konzentrierter Schwefelsäure
Bariumperoxid (pulv.), Magnesiumpulver, Aluminiumpulver, Kaliumchlorat (pulv.), Traubenzucker (pulv.) oder Rohrzucker (pulv.), Aluminiumgrieß, Eisen(III)-oxid (pulv.), Eisen(II,III)-oxid (Hammerschlag, pulv.)¹

Durchführung

- Blechdose, Brenner, Steinunterlage, Kasten mit Sand als Unterlage, Asbestpappe
Reaktionsgemisch, Zündmischung, Magnesiumband
- Hessischer Tontiegel, Brenner, Hammer, Glasscheibe, Bleistift, Sandkasten als Unterlage, Spatel
Reaktionsgemisch, Zündmischung, Magnesiumband
- Blumentopf (6 bis 8 cm hoch), Blumentopf (15 cm hoch), Sand, Brenner, Eisenblech, Blechschere, Stativmaterial
Reaktionsgemisch, Zündmischung, Magnesiumband

Achtung! Löschsand bereitstellen!

1. Herstellung von Zündmischungen

- Man vermischt sehr vorsichtig 10 g Bariumperoxidpulver (wasserfrei) und 15 g Magnesiumpulver durch Schütteln beider Substanzen in einer trockenen Weithalsflasche oder durch wiederholtes Umschütten von einem Karton (Postkarte) auf einen anderen. Keinesfalls dürfen die Substanzen in einem Mörser oder in anderen Gefäßen mit einem harten Gegenstand zusammengerieben werden, da die sehr heftige Reaktion bereits durch die Reibungswärme ausgelöst werden kann!
- Man mischt 5 g Aluminiumpulver mit 20 g Bariumperoxidpulver (wasserfrei), wie unter a angegeben.
- Man mischt 15 g feinpulverisierten Trauben- oder Rohrzucker mit 12 g feinpulverisiertem Kaliumchlorat, wie unter a beschrieben.

2. Herstellung des Reaktionsgemisches

- Man mischt 27 g Aluminiumgrieß mit 81 g Eisen(III)-oxidpulver Fe_2O_3 (Verhältnis 1 : 3);
- man mischt 27 g Aluminiumgrieß mit 86 g Hammerschlag Fe_3O_4 (Verhältnis 1 : 3,2).

Bemerkungen: Aluminiumpulver ist für diese Mischungen ungeeignet. Wenn keine Waage zur Verfügung steht, mischt man 4 Raumteile Aluminiumgrieß mit 3 Raumteilen Eisen(III)-oxidpulver.

Das Reaktionsgemisch kann in gut verkorkten Weithalsflaschen jahrelang aufbewahrt werden. Es läßt sich weder mit einem Zündholz noch mit der Brennerflamme direkt entzünden.

¹ Das Reaktionsgemisch für das aluminothermische Verfahren kann auch durch den Handel fertig bezogen werden.



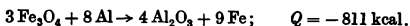
Durchführung a: Man schüttet das Reaktionsgemisch (2a oder b) auf den Deckel einer Blechdose und erhitzt die Oberfläche der Mischung etwa 2 bis 3 Minuten mit einer Brennerflamme; die Oberflächenschichten backen hierbei zusammen. Dann läßt man das Gemisch abkühlen und setzt den Deckel auf einen Stein und diesen auf eine feuerfeste Unterlage (Asbestpappe). Die Asbestpappe wird in einen Behälter gestellt, der mit einer mindestens 6 cm hohen Schicht Sand gefüllt ist. Man streut etwa 5 bis 10 cm³ einer der unter 1a bis c beschriebenen Zündmischungen auf das abgekühlte Gemisch. Handelt es sich um das Gemisch a oder b, so steckt man ein Magnesiumband hinein, setzt dieses in Brand und tritt zurück. Handelt es sich um das Zündgemisch c, so tropft man mit einer Pipette, die man weit von sich weg hält, wenig konzentrierte Schwefelsäure auf die Zündmischung und tritt einige Schritte zurück.



Gefahrenhinweis: Nach dem Entzünden der Zündmischung hüte man sich, nochmals an das Reaktionsgemisch heranzutreten, auch wenn die Reaktion nicht augenblicklich erfolgt. Ganz plötzlich bildet sich ein Funkenregen von etwa 1 m Reichweite. Die Mischung ist nur im Freien abzubrennen.

Wichtig! Brennende aluminothermische Reaktionsgemische dürfen nicht mit einem Wasserstrahl abgelöscht werden, da Wasser in der großen Hitze (etwa 2400 °C) in seine Bestandteile zersetzt wird, wodurch sich helle Stichflammen der brennenden Gase bilden. Bei Feuergefahr wird der Brandherd mit bereitstehendem Löschsand abgedeckt. Die feuerfeste Unterlage ist unentbehrlich, da das flüssige Eisen nach unten sinkt.

Erläuterung: Durch das Abbrennen des Zündgemisches wird die Reaktion des aluminothermischen Reaktionsgemisches eingeleitet. Durch das Zusammenbacken der Oberflächenschicht wird die Luft ferngehalten; die feste Schicht als schlechter Wärmeleiter hemmt die Ausbreitung der beginnenden Reaktion auf das gesamte Gemisch. Bei der Reaktion wird Aluminium zu Aluminiumoxid oxydiert und das Eisenoxid zu Eisen reduziert. Es bildet sich ein Eisenregulus, der von Tonerdeschlacke umgeben ist:



Da bei der Reaktion keine gasförmigen Produkte entstehen, bleibt die starke Reaktionswärme auf einen sehr kleinen Raum konzentriert. Außerdem ist der Sauerstoff im Eisenoxid etwa hundertmal so konzentriert wie in einer den gleichen Raum einnehmenden Luftmenge. Es kommt daher zu einer äußerst starken Wärmeentwicklung (Temperatur bis zu 2400 °C), wodurch in wenigen Sekunden flüssiges, weißglühendes Eisen entsteht. Das aluminothermische Verfahren wird zum Schweißen von Schienen angewendet, wobei das gebildete flüssige Eisen in die Lücke zwischen den beiden Werkstücken fließt und diese im Erstarren miteinander verbindet (Schmelzschweißung).

Durchführung b: Ein Hessischer Tontiegel wird bis fast zur Hälfte mit dem aluminothermischen Reaktionsgemisch gefüllt. Dann drückt man in die Mitte des Gemisches einen Bleistift ein und stampft das Gemisch um den Bleistift fest. Beim Herausziehen bleibt ein Hohlraum. Verwendet man die Zündgemische a oder b, so führt man in

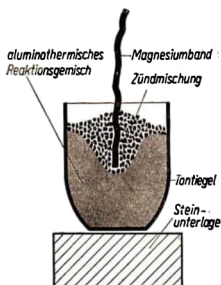


Abb. 40
Vorbereitetes aluminothermisches
Reaktionsgemisch

diesen Hohlraum ein Magnesiumband ein. Den Hohlraum schüttet man mit Zündmischung zu und verteilt diese außerdem noch auf die Oberfläche des Gemisches (Abb. 40). Zuletzt wird das Gemisch gezündet, wie bei Ausführung a beschrieben.

Gefahrenhinweis: Sollte die Zündung des Gemisches längere Zeit auf sich warten lassen, so darf keinesfalls in den Tiegel hineingeschaut oder die Mischung berührt werden, da mit beginnender Reaktion starkes Funkensprühen eintritt.

Arbeitet man im Freien, so entstehen mitunter besondere Gefahren, wenn beim Zünden des Zündholzes ein Teil des brennenden Zündkopfes auf die Zündmischung gelangt. Dann besteht keine Zeit mehr, sich genügend weit zu entfernen. Diese Gefahr läßt sich ausschalten, wenn man in ein etwa 1 Meter langes Glasrohr einen benzingetränkten Wattebausch einführt und diesen in sicherer Entfernung vom Reaktionsgemisch entzündet. Mit der

brennenden Watte läßt sich das Magnesiumband oder das Zündgemisch leicht zünden. Bei Verwendung der Zündmischung c werden diese Schwierigkeiten völlig umgangen.

Zum Schutz der Augen arbeitet man zweckmäßig mit blauer Schutzbrille oder vermeidet es, in die Glut zu sehen.

In dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, kann neues Reaktionsgemisch aufgeschüttet werden. Das geschieht am besten mit einem Spatel, den man an einen längeren Stab bindet. So läßt sich der Tiegel nach und nach bis zum Rand füllen. Auf der Oberfläche ist die geschmolzene Tonerde weißglühend. Nach Beendigung der Reaktion bildet sie oberflächlich eine feste Schlackendecke; durchstößt man diese, so quillt flüssiges Aluminiumoxid hervor. Nach dem völligen Erkalten, das ungefähr 12 Stunden dauert, wird der Tiegel zerschlagen.

Ergebnis: Am Grunde des Tiegels befindet sich ein Metallregulus von kohlenstofffreiem, dichtem Eisen, der aus der Schlacke herausgebrochen werden muß.

Weiterführung (Prüfung der Schlacke): Mit einem Stück Schlacke versucht man, eine Glasscheibe zu ritzen.

Ergebnis: Die Glasscheibe wird scharf eingeritzt und läßt sich entlang der Ritzung brechen. Das kristallisierte Aluminiumoxid (Korund) hat die Härte 9 und wird unter dem Namen „Corubin“ als Schleifmittel verwendet.

Durchführung c (Nachweis der Wärmewirkung beim Abbrennen des aluminothermischen Reaktionsgemisches): Man bedeckt das Bodenloch eines etwa 6 bis 8 cm hohen Blumentopfes mit einem Stück Eisenblech, füllt ihn mit einem Gemisch von 86 g Hammerschlag und 27 g Aluminiumgrieß und gibt darüber die Zündmischung mit einem Magnesiumband (siehe Durchführung b!). Dann setzt man den Topf in einen Stativring und stellt darunter einen größeren Blumentopf, füllt diesen zur Hälfte

mit Sand und gräbt in den Sand eine trichterförmige Vertiefung. Durch Entzünden des Magnesiumbandes wird die Reaktion eingeleitet.

Ergebnis: Das Reaktionsgemisch brennt ab. Kurz darauf schmilzt das Eisenblech im oberen Blumentopf durch; weißglühendes Eisen und Schlackenfluß tropfen in den unteren Blumentopf.

85 Darstellung von Aluminiumsulfid

Der Versuch bietet eine Erweiterung der aluminothermischen Reaktionen des Versuches 84.

Hessischer Tontiegel, Becherglas, Hammer, 2 Pappen (Postkarten)

Aluminium (pulv.), Schwefel (pulv.), Magnesiumband, Bleiäthanatpapier (Bleiazetatpapier)

Durchführung: Man vermischt 3,5 g Aluminiumpulver mit 6 g Schwefelpulver, indem man die Substanzen abwechselnd von einem Karton (Postkarte) auf einen anderen schüttet, füllt das Gemisch in einen Hessischen Tontiegel und steckt ein Magnesiumband hinein. Dann wird das Reaktionsgemisch gezündet.

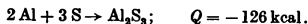


Gefahrenhinweis: Die Reaktion darf nur im Freien durchgeführt werden!

Vorsicht! Man wende zur Zündung *keine* Zündmischung, da die Reaktion in diesem Falle explosionsartig ablaufen würde!

Ergebnis: Unter heftiger Reaktion vereinigen sich beide Stoffe zu Aluminiumsulfid.

Erläuterung:

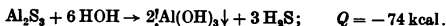


Bemerkung: Die Reaktionswärme dieses Vorganges wird ausgenutzt, um bei manchen Reduktionen (z. B. von Siliziumdioxid) die erforderlichen hohen Temperaturen zu erreichen. Man setzt dann dem Reaktionsgemisch Schwefel zu.



Weiterführung: Nach der Reaktion zerschlägt man den Tiegel und übergießt einen Teil des Reaktionsproduktes in einem Becherglas mit Wasser. Das entstehende Gas wird nach dem Geruch und mit Bleiäthanatpapier geprüft.

Ergebnis: Infolge Hydrolyse wird Schwefelwasserstoff entwickelt, der am Geruch erkennbar ist und Bleiäthanatpapier unter Bildung von Bleisulfid schwärzt:



Aluminiumsulfid wird durch Wasser vollkommen zersetzt. Als Salz einer schwachen Säure und einer schwachen Base ist es vollständig hydrolysiert.

86 Reduktion von Nickeloxid und Chromoxid durch Aluminium

Tiegelglühofen, Mörser mit Pistill, Hammer, Dreifuß, Tondreieck, Bunsenbrenner, 2 Hessische Tontiegel, Glasscheibe

Nickeloxid, Chrom(III)-oxid, Kaliumdichromat, Aluminiumgrieß, Zündmischung, Magnesiumband



Gefahrenhinweis: Vorsicht! Man führe diesen Versuch im Freien durch; ist dies nicht möglich, arbeite man unbedingt unter dem Abzug oder hinter einer Schutzscheibe!

Durchführung: Man mischt

- a) 50 g Nickeloxid mit 11 g Aluminiumgrieß,
 b) 70 g Chrom(III)-oxid mit 20 g fein gepulvertem Kaliumdichromat und 20 g Aluminiumgrieß,

bringt jedes Gemisch in einen Hessischen Tontiegel und entzündet es mit einer Zündmischung und einem Magnesiumband (siehe Versuch 84!). Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und bricht den Metallregulus heraus. Die Metalle werden

1. auf Aussehen,
2. auf Sprödigkeit und Härte geprüft.

Ergebnis: 1. Nickel sieht silberweiß, Chrom silber- bis stahlgrau aus.

2. Beide Metalle sind zäh und zerspringen nicht beim Daraufschlagen. Nickel ritzt Glas nur undeutlich (Härte 5), Chrom dagegen sehr deutlich (Härte 9). Nach dem Ritzversuch mit Chrom kann man das Glas entlang des Ritzes brechen.

Erläuterung:

- a) $3 \text{NiO} + 2 \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{Ni}; \quad Q = -204 \text{ kcal}$
 b) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Cr}; \quad Q = -92 \text{ kcal}$

Bemerkung: Die Versuche lassen sich auch mit kleineren Massen durchführen, doch erhält man in diesem Falle keinen deutlichen Metallregulus. Es ist empfehlenswert, das Chrom(III)-oxid vor der Verwendung durch Glühen im Tiegelglühofen scharf zu trocknen und das Kaliumdichromat vor dem Pulverisieren aufzuschmelzen.

Aluminiumverbindungen

Amphotere Eigenschaften des Aluminiumhydroxids 87

Wichtiger Versuch zum Nachweis des amphoteren Charakters von Aluminiumhydroxid.

2 Reagenzgläser

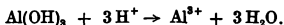
Aluminiumhydroxid (frisch gefällt), Salzsäure (verd.), Kalilauge (konz.)

Durchführung: Frisch und schnell gefälltes Aluminiumhydroxid wird im Reagenzglas

- a) mit verdünnter Salzsäure,
 - b) mit konzentrierter Kalilauge
- versetzt.

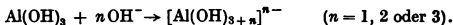
Ergebnis:

- a) Aluminiumhydroxid löst sich in Säuren:



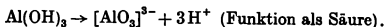
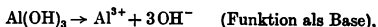
Aluminium- Wasser- Aluminium-
hydroxid stoff-Ion (III)-Ion

- b) Aluminiumhydroxid löst sich in konzentrierter Lauge:

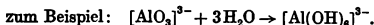


Aluminium- Hydroxid- Aluminat-Ion
hydroxid .Ion

Erläuterung: Aluminiumhydroxid ist amphoter; es bildet sowohl mit Säuren als auch mit konzentrierten Laugen Salze, das heißt, es hat sowohl saure wie basische Eigenschaften. Der in Wasser gelöste Anteil des schwerlöslichen Aluminiumhydroxids dissoziiert also in verschiedener Weise:



In seiner Eigenschaft als Base löst es sich in Säuren, wobei sich aus den Wasserstoff-Ionen der Säure und den Hydroxid-Ionen des gelösten Aluminiumhydroxids Wasser bildet. Für seine saure Funktion gilt analog der entsprechende Neutralisationsvorgang. Die entstehenden Aluminate sind dreibasisch. Sie nehmen aber in der eben formulierten Form Wasser auf und bilden dann je nach Basizität Verbindungen der Form:



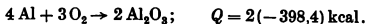
Das Versuchsergebnis hängt weitgehend davon ab, aus welcher Lösung und unter welchen Bedingungen Aluminiumhydroxid gefällt wurde.

88 Darstellung von Aluminiumoxid und Aluminiumnitrid

*Tontiegel, Dreifuß, Tondreieck, Bunsenbrenner, Sauerstoffflasche, Metallrohr, Stickstoffentwickler, Reageizglas, blaue Schutzbrille, Verbindungsschlauch
Aluminiumpulver*

Durchführung a: Ein Tontiegel wird zunächst durch eine Brennerflamme vorgewärmt. Dann bringt man Aluminiumpulver in den Tiegel und leitet aus einer Sauerstoffflasche mit Hilfe eines Metallrohres Sauerstoff darauf (blaue Schutzbrille tragen!).

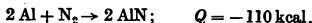
Ergebnis: Das Aluminium verbrennt mit glänzender Licht-Erscheinung unter starker Wärmeentwicklung:



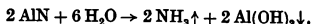
(Anwendung bei Vakublitzten in der Fotografie, wo eine Aluminiumfolie in einer Glasbirne in reinem Sauerstoff in $\frac{1}{60}$ Sekunde abbrennt.)

Durchführung b: Man beginnt wie bei Durchführung a, unterbricht jedoch beim Einsetzen der Reaktion die Sauerstoffzufuhr und leitet sofort Stickstoff in den Tiegel. Nach dem Erkalten läßt man die entstandene Substanz mit Wasser reagieren.

Ergebnis: An Stelle von Aluminiumoxid entsteht Aluminiumnitrid:



Daraus entstehen bei Wasserzusatz Aluminiumhydroxid und Ammoniak:



Kupfer, Silber, Gold

Kupfer

Darstellung von Kupfer

Reduktion des Kupfer(II)-oxids durch Kohlenstoff 89

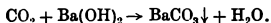
Schwerschmelzbares Reagenzglas, Stativ, durchbohrter Stopfen, Gasableitungsrohr, Bunsenbrenner, Schlauch, Waschflasche, kleiner Standzylinder, Verbrennungslöffel, Verbrennungsröhr, Absorptionsröhrchen, Natronasbest Kerze, Kupfer(II)-oxid, Holzkohle (pulv.), Barytwasser

Durchführung: Man stellt ein Gemisch von 6 g feinpulverigem Kupfer(II)-oxid und 0,5 g feinpulveriger ausgeglühter Holzkohle her, füllt es in ein schwerschmelzbares Reagenzglas und klopft dieses waagrecht auf den Tisch, damit sich über der Mischung ein freier Kanal bildet. Dann wird das Glas horizontal an ein Stativ gespannt und mit einem durchbohrten Stopfen mit Gasableitungsrohr verschlossen. Dieses verbindet man mit einer Waschflasche, die zu einem Drittel mit Barytwasser gefüllt ist. Nun ist das Gemisch kräftig zu erhitzen.

Ergebnis: Beim Erhitzen glüht das Gemenge schwach auf, wobei sich ein farbloses und geruchloses Gas entwickelt. Setzt man das Erhitzen fort, bis die Gasentwicklung beendet ist, so ist der Inhalt des Reagenzglases rot geworden (Kupferbildung). Das gebildete Gas hat im Barytwasser einen dicken weißen Niederschlag erzeugt (Kohlendioxidnachweis).

Das Gas läßt sich auch anders als Kohlendioxid identifizieren: Noch während des Erhitzens wird die Waschflasche entfernt und das Gasableitungsrohr mit einem Schlauch versehen, der auf den Grund eines Zylinders reicht. Dann führt man eine brennende Kerze auf einem Verbrennungslöffel in den Zylinder ein. Die Kerze erlischt.

Erläuterung: $2\text{CuO} + \text{C} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{CO}_2\uparrow$; $Q = -20,6 \text{ kcal}$,



weiß

Bemerkungen: Ehe man das Erhitzen unterbricht, muß die Waschflasche entfernt werden, damit das Barytwasser nicht in das erhitzte Glas zurücksteigt.

In vereinfachter Form läßt sich der Versuch durchführen, indem man ein trockenes Reagenzglas mit 1 g Kupfer(II)-oxid und 0,1 g Holzkohlepulver beschickt, beide Stoffe gründlich mischt und das Glas kräftig erhitzt. Durch einen aufgesetzten Stopfen mit Gasableitungsrohr wird das gebildete Kohlendioxid in ein Reagenzglas mit Barytwasser (oder Kalkwasser) geleitet.

Die leichte Reduzierbarkeit des Kupfer(II)-oxids dient in der organischen Elementaranalyse zur Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenstoff. Man vergast die orga-

nische Substanz im Verbrennungsrohr in einem Sauerstoffstrom und leitet die Dämpfe über glühendes Kupfer(II)-oxid, das den Wasserstoff zu Wasser und den Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxydiert. Dabei wird das Kupfer(II)-oxid zu Kupfer reduziert. In Absorptionsröhrchen wird das gebildete Wasser durch Kalziumchlorid, das Kohlendioxid durch Natronasbest aufgefangen und deren Massen ermittelt.

Nachweis von Kupfer

90 Fällung durch Alkalimetallhydroxide

- a) Mehrere Reagenzgläser, Bunsenbrenner
Kupfersulfatlösung, Natronlauge, Ammoniaklösung (konz.)
- b) Reagenzglas, Bunsenbrenner
Kupfersulfatlösung, 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure) oder 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) (Zitronensäure) oder Propantriol-(1,2,3) (Glycerin), Traubenzucker, Methanal (Formaldehyd) oder Äthanal (Azetaldehyd) oder arsenige Säure, Natronlauge

Durchführung a: Eine Kupfersalzlösung wird in der Kälte mit Natronlauge versetzt. **Ergebnis:** Es entsteht ein bläulicher Niederschlag von Kupfer(II)-hydroxid.

Weiterführung: Der Niederschlag wird erhitzt.

Ergebnis: Der Niederschlag geht beim Erhitzen in schwarzbraunes Kupfer(II)-oxid über.

Weiterführung: Der schwarze Niederschlag wird mit konzentrierter Ammoniaklösung behandelt.

Ergebnis: Kupfer(II)-oxyd ist in konzentrierter Ammoniaklösung löslich; es bildet sich die intensiv blaufärbte Verbindung Tetramminkupfer(II)-hydroxid $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, das als „SCHWEIZERS Reagens“ bekannt ist und ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Zellulose darstellt.

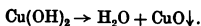
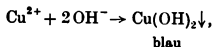
Durchführung b: Man setzt der Kupfersalzlösung vor der Fällung durch Natronlauge 2,3-Dihydroxybutandisäure oder 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) oder Propantriol-(1,2,3) zu.

Ergebnis: Die Fällung unterbleibt. Die Kupfer(II)-Ionen bilden mit je 2 Molekülen 2,3-Dihydroxybutandisäure komplexe Anionen von tiefblauer Farbe. Aus dieser Verbindung sind Kupfer(II)-Ionen durch Hydroxid-Ionen nicht mehr fällbar. Die alkalische Lösung ist unter dem Namen „FEHLINGSche Lösung“ bekannt.

Weiterführung: Man versetzt die blaue alkalische Lösung mit einem Reduktionsmittel (Traubenzucker, einem Alkanal oder arseniger Säure) und erhitzt die Lösung.

Ergebnis: Es fällt zunächst feindisperses gelbes Kupfer(I)-oxid aus, aus dem bei weiterem Erwärmen rotes Kupfer(I)-oxid entsteht.

Erläuterung:



schwarzbraun

Durch Traubenzucker oder andere reduzierende Verbindungen wird das Kupfer(II)-Ion aus dem Komplex mit der 2,3-Dihydroxybutandisäure zum Kupfer(I)-Ion reduziert; dieses kann mit 2,3-Dihydroxybutandisäure keinen Komplex bilden und wird in alkalischer Lösung sofort als Kupfer(I)-oxid gefällt.

Fällung durch Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung 91

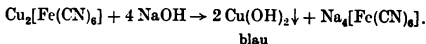
Reagenzgläser

Kupfersulfatlösung, Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung (gelbes Blutlaugensalz), Ammoniak-Lösung (konz.), Natronlauge (verd.)

Durchführung: Eine neutrale oder saure Kupfersalzlösung wird mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung versetzt. Den entstehenden Niederschlag verteilt man auf zwei Reagenzgläser und prüft sein Verhalten zu Ammoniak und zu Natronlauge.

Ergebnis: In neutraler und saurer Lösung bildet sich eine amorphe rotbraune Fällung von Kupfer(II)-hexacyanoferrat(II). Die Fällung ist in konzentrierter Ammoniak-Lösung mit blauer Farbe löslich. Durch Natronlauge wird der Niederschlag zersetzt, und es bildet sich gleichzeitig in der Kälte ein hellblauer Niederschlag von Kupfer(II)-hydroxid neben Natriumhexacyanoferrat(II); in der Wärme bildet sich schwarzes Kupfer(II)-oxid.

Erläuterung: $2 \text{CuSO}_4 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow + 2 \text{K}_2\text{SO}_4$,
rotbraun



In der Wärme: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$.
schwarz

Komplexbildung mit Ammoniak 92

Bei Kupfersalzen wird die Komplexbildung durch Farbumschlag der Lösung besonders deutlich sichtbar. Die Reaktion ist sehr empfindlich und dient daher als Kupfer nachweis.

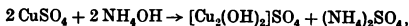
Reagenzgläser, Glasstab

Kupfersulfatlösung, Ammoniaklösung, Kaliumcyanidlösung

Durchführung a: Kupfersalzlösung wird im Reagenzglas mit einem Glasstab tropfenweise mit Ammoniaklösung versetzt.

Ergebnis: Es entsteht zunächst der bläuliche, pulverige Niederschlag eines basischen Salzes, das sich im Überschuß des Fällungsmittels außerordentlich leicht mit intensiv dunkelblauer Farbe löst.

Erläuterung: Die tiefblaue Farbe kommt dem Tetramminkupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ zu:



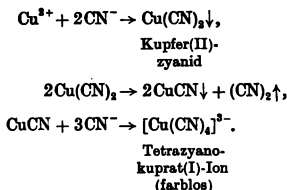
Tetramminkupfer(II)-sulfat

Durchführung b: Kupfersulfatlösung wird tropfenweise mit Kaliumzyanidlösung versetzt.

Ergebnis: Es entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, der sich schnell unter Entwicklung von Dityngas und einer weißen Verbindung zersetzt. Im Überschuß des Fällungsmittels ist der Niederschlag leicht löslich.

Gefahrenhinweis: Vorsicht! Das Dityngas ist sehr giftig! Unter dem Abzug arbeiten!

Erläuterung:



93 Reaktion mit Schwefelwasserstoff

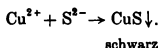
*Reagenzgläser, Schwefelwasserstoffentwickler, Brenner
Kupfersulfatlösung, Salzsäure (verd.), Schwefelsäure (verd.), Salpetersäure (verd.)*

Durchführung: Eine angesäuerte Kupfersalzlösung wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man prüft die Löslichkeit des sich bildenden Niederschlages in

- verdünnter Salzsäure,
- verdünnter Schwefelsäure,
- kalter und heißer verdünnter Salpetersäure.

Ergebnis: Es bildet sich eine Fällung von schwarzem Kupfer(II)-sulfid, das in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure unlöslich ist, aber von heißer verdünnter Salpetersäure gelöst wird.

Erläuterung:



94 Mikrochemischer Kupfernachweis

- Mikroskop, Objektträger, Brenner
Kupfersulfatlösung, Äthansäure (konz., Eisessig), Ammoniumtetrathiozyanatamerkurat(II)
(Ammoniumthiozyanat und Quecksilber(II)-chlorid)*
- Mikroskop, Objektträger, Bunsenbrenner, Tiegelzange, Reagenzgläser, Glasstab
Kupfersulfatlösung, Bleiäthanatlösung (Bleiäzetatlösung), Äthansäure (konz., Eisessig),
Ammoniumäthanatlösung (Ammoniumazetatlösung), gesättigte Kaliumnitritlösung*

Vorbereitende Arbeiten: Herstellung von Ammoniumtetrathiozyanatamerkurat(II)-lösung (Ammoniumquecksilberrhodanidlösung): Man löst 3 g Quecksilber(II)-chlorid und 3,3 g Ammoniumthiozyanat (Ammoniumrhodanid) NH_4CNS ohne Erwärmen in je 2,5 ml Wasser und gießt dann die Lösungen zusammen.

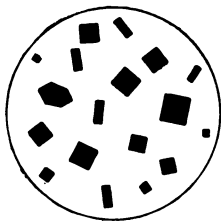
Durchführung a: Ein Tropfen der Untersuchungslösung wird auf dem Objektträger unter Zusatz von Äthansäure zur Trockne eingedampft und der Rückstand nach dem Erkalten mit Ammoniumtetrathiozyanatmerkurat(II)-lösung versetzt.

Ergebnis: Bei Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen entsteht Kupfer(II)-tetrathiozyanatmerkurat(II) $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Form gelbgrüner, spießiger Einzelkristalle, die an ihrer breitesten Stelle kantige Ausbuchtungen aufweisen. Bei größeren Kupfermengen vereinigen sie sich zu sternartigen Figuren oder bilden baumartige Verzweigungen (Abb. 41).

Abb. 41 Kristalle von Kupfer(II)-tetrathiozyanatmerkurat(II) unter dem Mikroskop



Abb. 42 Kristalle von Kaliumkupferbleinitrit unter dem Mikroskop



Durchführung b: Ein Tropfen Kupfersulfatlösung wird mit sehr wenig Bleiäthanolat-lösung versetzt und auf dem Objektträger zur Trockne eingedampft. Inzwischen wird ein Gemisch gleicher Teile Wasser, Äthansäure und Ammoniumäthanolatlösung mit derselben Menge gesättigter Kaliumnitritlösung versetzt und ein Tropfen des Gemisches nach dem Erkalten neben den Rückstand gegeben. Durch Neigen des Glases läßt man den Tropfen darüberfließen. Bei Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen bilden sich schwarze Würfel von Kaliumkupferbleinitrit $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_4$ (Abb. 42).

a) Brenner, Magnesiastäbchen
Kupfersalz (krist.)

b) Brenner, Lötrohr, Holzkohle
Kupfersalz (krist.), Natriumkarbonat (Soda)

Reaktionen auf trockenem Wege 95

Durchführung a (Flammenfärbung: Beilstein-Probe): Man hält flüchtige Kupfersalze mit einem ausgeglühten Magnesiastäbchen in die nichtleuchtende Brennerflamme.

Ergebnis: Flüchtige Kupfersalze färben die Brennerflamme grün.

Bemerkung: Die Flammenfärbung entsteht auch, wenn man ein Kupferblech oder einen kupfernen LötKolben in die Flamme hält. Wird das Kupfer vorher in Salzsäure getaucht, so entsteht das in der Wärme leicht verdampfbare Kupfer(II)-chlorid (Schmelztemperatur 630°C), das die Flamme besonders kräftig färbt.

Durchführung b (Lötrohrprobe): Man mischt feste Kupfersalze mit Natriumkarbonat und erhitzt die Mischung auf Holzkohle vor dem Lötrohr.

Ergebnis: Es entsteht ein rotes, schwammiges Metall; die Kohle beschlägt nicht.

Eigenschaften des Kupfers

96 Dehnbarkeit des Kupfers

*Schlagfeste Unterlage, Hammer
Kupferdraht*

Durchführung: Kupferdraht wird auf einer schlagfesten Unterlage (Amboß) mit einem Hammer bearbeitet.

Ergebnis: Kupferdraht läßt sich zu dünnem Kupferblech aushämmern.

Erläuterung: Zahlreiche Metalle sind dehnbar (davon ausgenommen sind die Halbmometalle Arsen, Antimon, Wismut, die als Übergangselemente zwischen Metallen und Nichtmetallen die Sprödigkeit der Nichtmetalle mit Metallglanz und gutem Leitvermögen für Wärme und Elektrizität verbinden).

97 Bildung von Kupfer(I)-Ionen

*Größeres Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner, Becherglas
Kupfer(II)-chloridlösung, Salzsäure (konz.), Kupferpulver, Ammoniaklösung*

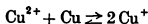
Durchführung: Man versetzt konzentrierte Kupfer(II)-chloridlösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure und fügt auf je 2 ml Lösung je eine Messerspitze Kupferpulver hinzu. Die Lösung wird erhitzt, bis die zunächst auftretende tiefbraune Färbung verschwindet und sich die Lösung entfärbt.

Man gießt die heiße salzsaure Lösung in das fünffache Volumen kaltes Wasser.

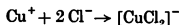
Ergebnis: Beim Verdünnen der farblosen Lösung entsteht ein weißer Niederschlag.

Weiterführung: Man löst einen Teil des Niederschlages in Ammoniaklösung und verwendet die Lösung zur Absorption von Kohlenmonoxid.

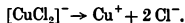
Erklärung: Bei der Einwirkung von Kupfer auf Kupfer(II)-Ionen läuft die Reaktion



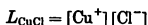
ab. Die Kupfer(I)-Ionen werden durch Bildung des Komplexes $[\text{CuCl}_2]^{-}$ gemäß der Reaktion



aus dem Gleichgewicht entfernt. Beim Verdünnen mit Wasser zerfällt der Komplex in die Einzelionen:



Dabei wird das Löslichkeitsprodukt



überschritten, und es fällt weißes Kupfer(I)-chlorid aus. Kupfer(I)-chlorid löst sich in Ammoniak.

Bemerkung: Man ziehe bei der Behandlung des Silbers diese Reaktionen des einwertigen Kupfers zum Vergleich heran.

*Glaszylinder (Lampenzylinder), 2 Stopfen, Gasableitungsrohr, 2 Kupferelektroden, 2 Klemmen, 2 Kupferdrähte, 2 Stecker, Gleichstromquelle, Stellwiderstand, Strommeßgerät, Stativmaterial, Reagenzglas
Schwefelsäure (verd.)*

Durchführung: Einen unten und oben offenen Glaszylinder verschließt man mit Stopfen, in die Kupferelektroden eingepaßt sind. Diese lassen sich selbst herstellen, indem man an einen starken Kupferdraht ein nicht zu schwaches Kupferblech anlötet. Der obere Stopfen ist außerdem durchbohrt und trägt in der Bohrung ein Gasableitungsrohr (Abb. 43).

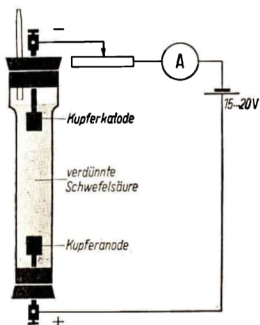
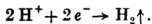


Abb. 43 Elektrolyse von Schwefelsäure mit Kupferelektroden

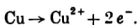
Man befestigt den Glaszylinder senkrecht an einem Stativ (bzw. hängt den Lampenzylinder in einen passenden Stativring), füllt den Zylinder mit verdünnter Schwefelsäure und verbindet die Elektroden mit einer Gleichstromquelle von 15 bis 20 V Spannung. Dabei wird die obere Elektrode an den negativen, die untere an den positiven Pol angeschlossen. Mit einem in den Stromkreis eingeschalteten Stellwiderstand wird die Stromstärke so bemessen, daß sich an der Anode kein Gas entwickelt. Das an der Katode entstehende Gas wird in einem über das Gasableitungsrohr gestülpten Reagenzglas aufgefangen und durch Abbrennen geprüft.

Ergebnis: Das an der Katode entstehende Gas brennt mit schwachblauer Flamme ab (Wasserstoff). Von der Anode sinken blaue Schlieren von Tetraquokupfer(II)-Ionen $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ zu Boden.

Erläuterung: An der Katode werden Wasserstoff-Ionen entladen:



An der Anode wird Kupfer oxydiert und geht unter Abgabe von Elektronen in Form von Kupfer(II)-Ionen in Lösung:



Die Anode löst sich also auf. Die entstehenden Kupfer(II)-Ionen, die sich mit einer Hydrathülle umgeben und als Tetraquokupfer(II)-Ionen in der Lösung vorliegen, sind an ihrer Blaufärbung zu erkennen. Der untere Teil des Glaszylinders färbt sich daher immer stärker.

99 Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung mit Kupferelektroden

*Gleichstromquelle, Stellwiderstand, 2 Klemmen, Kupferdrähte, 2 Stecker, Becherglas,
2 Kupferelektroden, Balkenwaage
Kupfersulfatlösung (gesättigt), Salpetersäure (verd.)*

Durchführung: An einer Waagschale einer Balkenwaage befestigt man eine Kupferelektrode derart, daß sie frei in ein Becherglas hängt; dieses ist mit einer gesättigten Kupfersulfatlösung gefüllt, der $\frac{1}{10}$ Volumen verdünnte Salpetersäure zugesetzt ist. In dem Glas ist außerdem eine zweite Kupferelektrode fest angebracht. Die Waage

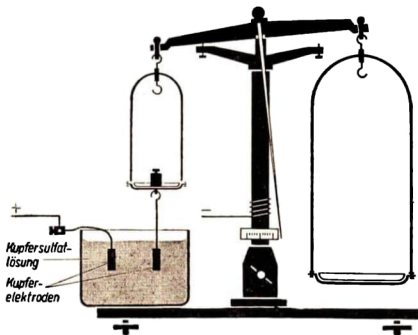


Abb. 44 Elektrolyse von Kupfersulfatlösung mit Demonstration der Massenverhältnisse

wird tariert. Nun läßt man Strom durch die Kupfersulfatlösung fließen, indem man die feststehende Kupferelektrode als Anode schaltet und den Katodendraht an der Metallsäule der Waage befestigt. Es ist darauf zu achten, daß die Waage keine Achatlager besitzt, damit der Strom ungehindert in die jetzt als Katode geschaltete Elektrode eintreten kann (Abb. 44).

Der Beginn des Stromflusses wird genau festgestellt.

Ergebnis: Der Waagebalken mit der Katode senkt sich. Also wird an der Katode Kupfer abgeschieden.

Erläuterung: Die Konzentration der Kupfersulfat-Lösung bleibt immer konstant (auch beim Umpolen), da an der Katode genausoviel Kupfer abgeschieden wird, wie an der Anode in Lösung geht (FARADAYSches Gesetz).

Weiterführung: Nachdem die Katode deutlich schwerer geworden ist, polt man die Stromzufuhr um. Die Kupferelektrode am Waagebalken wird nunmehr Anode. Man läßt den Strom genau so lange durch den Elektrolyten fließen wie vorher.

Ergebnis: Die Waage kommt ins Gleichgewicht, da jetzt die Anode leichter wird.

Damit ist erwiesen, daß die Anode aufgelöst wird. Die Konzentration des Elektrolyten ändert sich nicht.

Bemerkungen: Man wähle für diesen Versuch die Spannung nicht zu hoch. Es entstehen sonst trotz des Salpetersäurezusatzes an der Katode Wasserstoffblasen, die an dem Kupferblech haften und es durch Auftrieb heben.

Elektrolytische Verkupferung eines Metallgegenstandes 100

Vorbereitende Arbeiten

A) 2 Kolben (1l)

Kupfersulfatlösung (konz.), Schwefelsäure (konz.), Kupfersulfat
Kalium-natrium-2,3-dihydroxybutandiat (krist., Kaliumnatriumtartrat, Seignettesalz),
Ätznatron

B) Metallgegenstand (Schlüssel), Kupferdraht, 2 Bechergläser, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Bunsenbrenner Kalilauge (verd.), destilliertes Wasser, Schwefelsäure (verd.)

Durchführung

Glastrog (Aquarium), 2 Kupfer-(oder Messing-)stäbe, 2 Klemmen, 2 Kupferdrähte, 2 Stecker,
Bürste, Becherglas, Gleichstromquelle, Stellwiderstand, Strommeßgerät
Kupferblech, destilliertes Wasser

Vorbereitende Arbeiten A (Ansetzen der Badflüssigkeit): Als Badflüssigkeit eignen sich a) eine konzentrierte Lösung von Kupfersulfat, die mit Schwefelsäure versetzt wird, bis sie 6 bis 7% Schwefelsäure enthält;

b) eine Lösung von 34,6 g Kupfersulfat, 173 g Kalium-natrium-2,3-dihydroxybutandiat $\text{COOK} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COONa}$ und 52 g Ätznatron in 1 Liter Wasser.

Vorbereitende Arbeiten B (Reinigung der zu verkupfernden Metallgegenstände): Die Metallgegenstände, die verkupfert werden sollen, müssen eine polierte und glänzende Oberfläche besitzen, sonst erhält man keinen blanken Überzug. Am besten sind neue Gegenstände zu verwenden, die an einem Kupferdraht befestigt und in eine verdünnte Kalilauge eingehängt werden. Diese erhitzt man zum Sieden. Dann wird der Gegenstand, ohne ihn mit den Fingern zu berühren, mit destilliertem Wasser abgespült und in die Badflüssigkeit (a oder b) eingehängt. Verschmutzte Gegenstände erhitzt man zunächst in einer Flamme (Zerstörung organischer Schmutzpartikel), hängt sie noch heiß in mäßig verdünnte Schwefelsäure und anschließend in Kalilauge und destilliertes Wasser. Es ist hierbei darauf zu achten, daß das Metall von der Reinigungsflüssigkeit nicht zu stark angegriffen wird (z. B. Aluminium in Kalilauge).

Durchführung (Verkupfern): Man füllt einen Glastrog mit Badflüssigkeit (a oder b), legt über das Gefäß zwei Messing- oder Kupferstäbe und hängt die zu verkupfernden Metallgegenstände (z. B. einen Schlüssel) nach der Reinigung mittels ausgeglühter Kupferdrähte an den einen Metallstab, so daß sie in die Badflüssigkeit eintauchen.

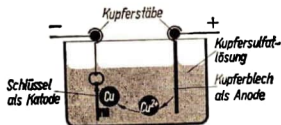


Abb. 45 Elektrolytische Verkupferung

Am besten biegt man hierzu die Kupferdrähte hakenförmig um, damit die Gegenstände jederzeit leicht herausgenommen und wieder eingehängt werden können. Über den zweiten Metallstab wird ein Kupferblech gehängt, das man vorher an einer Seite zum Einhängen rinnenförmig umgebogen hat (Abb. 45). Den Stab mit dem Kupferblech schaltet man als Anode, den Stab mit den zu verkupfernden Gegenständen als Katode.

Ergebnis: Bereits nach wenigen Minuten ist der Schlüssel mit einer roten Kupferhaut überzogen.

Bemerkungen: Will man einen Überzug erhalten, der sich nicht sofort wieder abreiben läßt, so muß die Elektrolyse mindestens eine Stunde, möglichst etwas länger, durchgeführt werden. Es ist empfehlenswert, hierbei den Gegenstand von Zeit zu Zeit an seinem Metalldraht aus dem Bade zu ziehen, mit Wasser abzuspielen und mit einer Bürste abzureiben, ohne ihn hierbei mit den Fingern zu berühren. Der Strom darf nicht zu schwach und nicht zu stark sein. Bei starkem Strom erfolgt die Abscheidung zu schnell; das Metall lagert sich pulverig an der Katode ab; es entsteht ein nur lose haftender und unansehnlicher Überzug. Bei zu schwachem Strom dauert die Verkupferung zu lange. Man verwende als Stromquelle Akkumulatoren, deren Zellen parallelgeschaltet sind, so daß die Spannung an den Polklemmen des galvanischen Bades unter 2 V bleibt. Die Stromstärke wird mit einem Stellwiderstand so geregelt, daß die Stromdichte $0,02 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt. Bei einer Katodenfläche von 50 cm^2 muß also die Stromstärke 1 A betragen.

101 Galvanoplastik

Vorbereitende Arbeiten

Becherglas, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Bunsenbrenner

Paraffin

a) *Pinself*

Graphitpulver

b) *Schwefelwasserstoffentwickler, Becherglas, Pinsel, größeres Becherglas*

Silbernitrat (fest), destilliertes Wasser, Ammoniaklösung, Äthanol (95%ig, Äthylalkohol)

Durchführung:

Glastrog (Aquarium), 2 Kupfer-(oder Messing-)stäbe, 2 Kupferdrähte, 2 Klemmen, 2 Stecker, Kupferblech, Gleichstromquelle, Stellwiderstand, Strommeßgerät Kupferdrähte zum Aufhängen der Abgüsse

Kupfersulfatlösung, Schwefelsäure (konz.)

Vorbereitende Arbeiten (Gipsabguß eines Spielsteins oder einer kleinen Plastik): Von einer kleinen Plastik oder von einer Plakette wird zunächst ein Gipsnegativ und von diesem ein Gipsabguß hergestellt (siehe Versuch 51). Nach dem vollkommenen Erhärten wird der Gipsabguß durch Tränken in verflüssigtem Paraffin wasserundurchlässig gemacht. Dann versieht man ihn mit einem leitenden Überzug:

a) Man pinselt ihn an der Reliefseite mit Graphitpulver gleichmäßig ein, oder

b) man löst 1 g Silbernitrat in 2 ml destilliertem Wasser, fügt 2,5 g Ammoniaklösung und zuletzt 3 g Äthanol hinzu. Mit diesem Flüssigkeitsgemisch überpinselt man den Gipsabguß an der Reliefseite und läßt den Überzug fest eintrocknen. Dann wird der

Abguß in ein Gefäß gehängt, in das man Schwefelwasserstoff einleitet, wodurch sich ein gleichmäßiger, dünner Überzug von Silbersulfid bildet, das den Strom gut leitet. *Durchführung:* Der leitend gemachte Gipsabguß wird ebenso wie der Metallgegenstand bei Versuch 101 in ein galvanisches Bad eingehängt (Abb. 45). Diesmal muß die Elektrolyse so lange laufen, bis sich eine feste, formbeständige Kupferhaut gebildet hat. Sie kann auf dem Gipsabguß verbleiben oder auch abgezogen und mit Metall hintergossen werden (Herstellung von Galvanos für den Buchdruck).

Darstellung von Reinkupfer durch elektrolytische Raffination 102

2 Bechergläser, Akkumulator (2V), Strommeßgerät, Stellwiderstand, Neusilberblech, Kohlestab, Krokodilklemme, Verbindungsdrähte, 2 Reagenzgläser, Trichter mit Faltenfilter, durchbohrter Stopfen, Draht

Ammoniaklösung, Natronlauge, Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelsäure (2n), Äthansäure (Essigsäure), Lackmuspapier, Butandioxim-(2,3)- (Dimethylglyoxim)-Lösung

Durchführung: Ein etwa 4 cm breites Blech aus Neusilber wird an einem Ende S-förmig gebogen, am Rande eines Becherglases eingehängt und oben mit einer Krokodilklemme versehen. An der gegenüberliegenden Seite des Glases hängt man mit einem kleinen Draht eine Kohlenelektrode in das Becherglas (Abb. 46). Nun füllt man das Becherglas mit 2n-Schwefelsäure und verbindet die Kohlenelektrode mit dem negativen

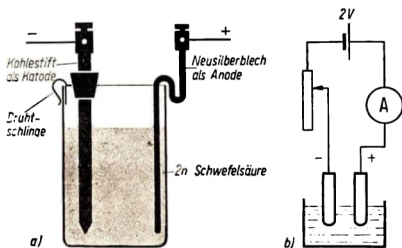


Abb. 46 Elektrolytische Kupferraffination

a) Versuchsanordnung

b) Schaltbild

Lösung mit Ammoniaklösung versetzt. Dann fügt man wenig Butandioxim-(2,3)-Lösung zu.

Ergebnis: Es entsteht eine voluminöse scharlachrote Fällung, die aus der Komplexverbindung Bis(dimethylglyoximato)-nickel(II) $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]$ besteht.

2. *Prüfung des Elektrolyten:* In einem Becherglas wird eine Probe des Elektrolyten bis zur vollständigen Ausfällung mit Natronlauge (im Überschuß) versetzt. Dann filtriert man die ausgefällten Hydroxide durch einen Faltenfilter ab, neutralisiert das farblose und klare Filtrat mit Äthansäure und fügt Schwefelwasserstoffwasser hinzu.

Ergebnis: Es entsteht eine weiße Fällung von Zinksulfid.

Erläuterung: Neusilber ist eine silberähnlich aussehende Legierung aus 60 bis 65% Kupfer, 18 bis 23% Zink und 12 bis 22% Nickel. Die Anode löst sich bei der Elektrolyse auf. An der Katode scheidet sich in saurer Lösung aber nur Kupfer als das edelste der drei Metalle ab, während Zink und Nickel, die wesentlich unedler sind, gelöst bleiben. Sie werden im Elektrolyten nachgewiesen.

Bemerkung: Den Metallniederschlag auf der Katode kann man mit Salpetersäure lösen und in Schülerversuchen analytisch auf Kupfer, Zink und Nickel untersuchen lassen. Es fällt allein die Kupferprobe positiv aus. Die Elektrolyse wird in der Technik zur Reinigung (Raffination) des Kupfers angewendet.

Kupferverbindungen

103 Entstehung von Kupferäthanat (Kupferacetat)

- a) Kristallisierschale, Deckplatte, starkes Kupferblech
Äthansäure (konz., Eisessig)
- b) Kristallisierschale, Deckplatte, Bunsenbrenner, Reagenzglas
Kupfer(II)-oxid, Äthansäure (Essigsäure)

Die Beobachtung erstreckt sich über mehrere Wochen.

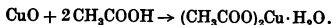
Durchführung a: In eine Kristallisierschale legt man ein starkes Kupferblech und gießt so viel Äthansäure zu, daß das Kupfer von der Flüssigkeit eben noch hauchdünn bedeckt ist. Dann legt man eine Deckplatte über die Schale und beobachtet von Zeit zu Zeit die Kristallisation.

Ergebnis: Es bilden sich dunkelgrüne, glänzende Kristalle von basischem Kupferäthanat.

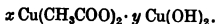
Durchführung b: Man erwärmt Kupfer(II)-oxid mit Äthansäure im Reagenzglas und läßt die sich bildende grüne Lösung in einer Kristallisierschale eintrocknen.

Ergebnis: Es entstehen grüne Kristalle von Kupferäthanat.

Erläuterung:



Bei Raumtemperatur und Luftabschluß kristallisiert das Monohydrat aus. Bei Einwirkung von Luft entsteht daraus basisches Kupferäthanat (Grünspan):



Bei Durchführung a bildet sich zunächst unter Einwirkung des Sauerstoffs aus der Luft Kupfer(II)-oxid.

Bemerkung: Kupfergeräte reinigt man mit Äthansäure, welche Kupfer(II)-oxid auflöst. Nach der Reinigung muß die Äthansäure abgespült werden, da sich sonst Grünspan bildet. Silbergeschirr zeigt ähnliche Erscheinungen, da es mehr oder weniger hohe Prozentsätze Kupfer enthält (Grünspanbildung an Neusilber und anderen kupferhaltigen Legierungen).

Bildung von Kupfer(I)-karbid (Kupfer(I)-azetylid) und Silberkarbid (Silberazetylid) 104

Vorbereitende Arbeiten

2 Bechergläser, Pipette

Kupfer(I)-chlorid, Ammoniaklösung, Silbernitratlösung (3%ig)

Durchführung

Äthinentwickler, 2 Waschflaschen, Schlauchverbindungen, Trichter, Filtrierpapier, Becherglas, Brenner, Asbestplatte

Kupferblechstreifen, Kupfer(I)-salzlösung (ammoniakalisch), Silbernitratlösung (ammoniakalisch)

Vorbereitende Arbeiten:

a) Herstellung von ammoniakalischer Kupfer(I)-salzlösung:

Man löst etwa 2 g Kupfer(I)-chlorid in verdünnter Ammoniaklösung.

b) Herstellung von ammoniakalischer Silbernitratlösung:

Zu einer 3%igen Silbernitratlösung tropft man so lange verdünnte Ammoniaklösung, bis der anfangs entstehende Niederschlag gerade wieder gelöst ist.

Durchführung: Man leitet aus einem Äthinentwickler Äthin durch zwei Waschflaschen, von denen die erste mit ammoniakalischer Kupfer(I)-salzlösung, die zweite mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gefüllt ist.

Ergebnis: In der ersten Waschflasche schlägt sich rotbraunes Kupfer(I)-karbid Cu_2C_2 nieder, in der zweiten weißes Silberkarbid Ag_2C_2 . Da Äthin meist mit Phosphorwasserstoff verunreinigt ist, erscheint das Silberkarbid durch Phosphorbildung bisweilen gelblich gefärbt.

Weiterführung: Die Niederschläge werden von den Flüssigkeiten abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und darauf durch Zerreißen des Filters in sehr kleine (!) Mengen zerteilt. Einen Teil trocknet man auf einer Asbestplatte durch Untersetzen einer kleinen leuchtenden Brennerflamme; wenn der Niederschlag trocken ist, stellt man den Brenner vorsichtig (!) und schnell groß. Einen zweiten Teil legt man auf das Ende eines etwa 15 cm langen Kupferblechstreifens und erhitzt das entgegengesetzte Ende mit einer Brennerflamme.

Ergebnis: In beiden Fällen explodieren Kupfer(I)-karbid und Silberkarbid heftig. **Gefahrenhinweis:** Wegen der Gefährlichkeit dieser Versuche dürfen sie nur als Lehrerdemonstrationsversuche durchgeführt werden. Vorsicht! Bei leichtfertigem Arbeiten besteht Explosionsgefahr!



Die Niederschläge dürfen wegen ihrer explosiven Eigenschaften nicht aufbewahrt werden.

Bemerkungen: Wegen der hochexplosiven Eigenschaften des Kupfer(I)-karbids dürfen weder in den Schlauchleitungen noch in den Schweiß- und Schneidbrennern Teile aus reinem Kupfer vorhanden sein, wenn Äthin als Heizgas dient (Unfallschutz!).

Darstellung von Kupfer(II)-chlorid aus Kupfer(II)-oxid (quantitativ) 105

Waage, Abdampfschale, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner

Kupfer(II)-oxid, Salzsäure (verd.)

Durchführung: In einem tarierten Abdampfschälchen wägt man 3 g Kupfer(II)-oxid,

das bei 100 °C vorgetrocknet ist, und übergießt es mit etwa 25 ml verdünnter Salzsäure. Durch Erwärmen wird das Lösen des Metalloxids beschleunigt. Dann dampft man die Flüssigkeit ab, indem sie in einer Abdampfschale, der eine Asbestplatte untergelegt ist, bis nahe an die Siedetemperatur erhitzt wird. Die Flüssigkeit darf nicht sieden, da sonst Verluste durch Wegspritzen unvermeidlich sind. Man erwärmt anschließend das zurückbleibende Kupfer(II)-chlorid bis es hellbraun geworden und kein grüner Rest mehr wahrnehmbar ist. Nach dem Erkalten wägt man die Abdampfschale mit Inhalt.

Man läßt den gleichen Versuch von zahlreichen Gruppen durchführen und stellt den Mittelwert aller Einzelergebnisse fest.

Ergebnis: Zum Beispiel: 3 g Kupfer(II)-oxid ergeben im Durchschnitt 4,97 g Kupfer(II)-chlorid. Atomgewicht Kupfer: 63,5, Chlor: 35,5, Sauerstoff: 16,0.

Berechnung:

$$\frac{\text{Masse CuO}}{\text{Masse CuCl}_2} = \frac{\text{Molekulargewicht CuO}}{\text{Molekulargewicht CuCl}_2}$$

$$\frac{3}{4,97} = \frac{79,5}{\text{Molekulargewicht CuCl}_2}$$

Molekulargewicht CuCl₂ berechnet: 131,71;
theoretisch: 134,5.

Da sich die Masse des Kupfers nicht verändert hat, sind in 131,71 g Kupferchlorid 63,5 g Kupfer und 68,21 g Chlor (theoretisch: 71,0) enthalten. Es ist Kupfer(II)-chlorid CuCl₂ entstanden.

Erläuterung: Beim Auflösen von Kupfer(II)-oxid in Salzsäure und nachfolgendem Eindampfen entsteht zunächst das grüne Dihydrat CuCl₂ · 2 H₂O. Dieses geht beim Erhitzen auf 150 °C in einer Chlorwasserstoffatmosphäre in wasserfreies Kupfer(II)-chlorid über, das braungelb aussieht.

106 Zersetzen von Kupfersulfat durch Erhitzen

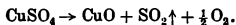
*Dreifuß, Tondreieck, Bunsenbrenner, Porzellantiegel, Mörser mit Pistill, Glasstab
Kupfersulfat (krist.), Lackmuspapier*

Durchführung: Feinpulverisiertes Kupfersulfat wird in einem Porzellantiegel über direkter Flamme stark erhitzt (bis auf dauernde Rotglut des Tiegelbodens), wobei man ab und zu die Masse mit einem Glasstab umrührt.

Nach einiger Zeit setzt man den Brenner kurz beiseite und führt einen feuchten Lackmuspapierstreifen in den Tiegel ein. Ist der Tiegelinhalt längere Zeit (mindestens eine halbe Stunde) geglüht, läßt man ihn erkalten und versucht, ihn in Wasser aufzulösen.

Ergebnis: In der Hitze wird Kupfersulfat zersetzt. Es entweichen Schwefeldioxid-dämpfe, die mit dem Wasser des Lackmuspapiers schweflige Säure bilden (Rotfärbung). Der Rückstand ist nicht mehr vollständig in Wasser löslich; es bleibt ein schwarzer Bodensatz von Kupfer(II)-oxid, der durch Abfiltrieren gut sichtbar wird.

Erläuterung:



Bemerkung: Die vollständige Zersetzung des Kupfersulfats erfordert ein mehrere Stunden anhaltendes Glühen.

Spannungsreihe und Korrosion

Spannungsreihe

Stellung des Kupfers in der Spannungsreihe — qualitative Versuche 107

*Reagenzgläser, Filtrierpapier, Trichter, Bechergläser, Glasstab
Eisenblech (bzw. Eisenpulver), Kupfersulfatlösung, Schwefelsäure (verd.), Lösung von
Kaliumhexazyanoferrat(III), Kupferblech, Salzsäure (verd.), Quecksilber(II)-chloridlösung
(verd.)*

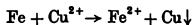
Durchführung a: Ein blankes Eisenblech wird in eine schwach angesäuerte Kupfersulfatlösung getaucht. Stattdessen kann man auch Eisenspäne oder Eisenpulver in Kupfersulfatlösung eintragen, kräftig rühren und die Aufschlammung anschließend filtrieren.

Ergebnis: Auf dem Eisen schlägt sich Kupfer nieder. Hat man mit Eisenpulver gearbeitet, so kann man im Filtrat, das eine grüne Farbe angenommen hat, Eisen(II)-Ionen nachweisen.

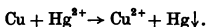
Durchführung b: Man taucht ein Kupferblech, das man vor dem Versuch mit Salzsäure blankgeätzt hat, in eine Quecksilber(II)-chloridlösung.

Ergebnis: Auf dem Kupferblech bildet sich ein grauer Beschlag von Quecksilber, der beim Verreiben mit einem Stück Filtrierpapier silberglänzend wird. In der Lösung lassen sich Kupfer(II)-Ionen nachweisen.

Erläuterung: Entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe hat das Eisen eine größere Tendenz, in den Ionenzustand überzugehen als das Kupfer. Bringt man ein Eisenblech oder Eisenpulver in eine Kupfersulfatlösung, so läuft die Reaktion nach der Gleichung:



ab. Da das Quecksilber eine noch geringere Tendenz besitzt, in den Ionenzustand überzugehen als das Kupfer, scheidet sich an einem Kupferblech, das in eine Quecksilbersalzlösung taucht, elementares Quecksilber ab, während das Kupfer in Lösung geht:



Bemerkung: Man kann bei Durchführung a jedes Metall verwenden, das eine größere Tendenz besitzt, in den Ionenzustand überzugehen, beispielsweise Zink.

Bechergläser, 3 Glasröhren (100 bis 120 mm lang, 15 bis 25 mm weit), Filtrierpapier, Spannungsmeßgerät, (Meßbereich 0,1 bis 2 V), Kupferdrähte, Zink-, Kupfer- und Eisenblech, Stromzuleitungen,

Kupfer(II)-chloridlösung, Eisen(II)-chloridlösung¹, Zink(II)-chloridlösung (je 1-molar an Kupfer(II)-, Eisen(II)- bzw. Zink(II)-Ionen), Salzsäure (1n)

Vorbereitende Arbeiten: Man verschließt drei Glasröhren einseitig mit einer lockeren Rolle aus Filtrierpapier. (Füllt man das Rohr probeweise mit destilliertem Wasser, so muß das Wasser allmählich — etwa 2 ml je Minute — durch den Papierstreifen sickern). Die Filtrierpapierstopfen werden gut mit 1n-Salzsäure durchtränkt.

Durchführung a: Man füllt eine Röhre mit 1-molarer Zink(II)-chloridlösung und stellt sie rasch in ein Gefäß mit 1-molarer Kupfer(II)-chloridlösung. Das Niveau der Lösung im Röhrchen muß dem Niveau der Lösung im Gefäß entsprechen. In das Glasrohr kommt ein sorgfältig gereinigtes Zinkblech, in das Glasgefäß wird ein ebenfalls gereinigter, spiralförmig gewundener Kupferdraht eingeführt (Abb. 47). Mit Kupferdrähten werden Zinkblech und Kupferspirale über ein Spannungsmeßgerät leitend verbunden.

Ergebnis: Das Spannungsmeßgerät zeigt eine Spannung von etwa 1,1 V an, das Zinkblech fungiert als Minuspol, die Kupferspirale als Pluspol.

Durchführung b: Ein zweites, mit Eisen(II)-chloridlösung gefülltes Glasröhrchen wird, wie in Durchführung a beschrieben, in ein Gefäß mit Kupfer(II)-chloridlösung gebracht. In die Eisen(II)-chloridlösung taucht man ein gereinigtes Eisenblech. In die Kupfer(II)-chloridlösung taucht eine Kupferspirale. Eisenblech und Kupferspirale werden wiederum über ein Spannungsmeßgerät leitend verbunden.

Ergebnis: Das Spannungsmeßgerät zeigt eine Spannung von etwa 0,78 V an. Das Eisenblech fungiert als Minuspol, das Kupferblech als Pluspol.

Durchführung c: Man füllt das dritte Glasrohr mit 1-molarer Eisen(II)-chloridlösung und taucht es in das Gefäß mit Zink(II)-chloridlösung. Man taucht ein Eisenblech und ein Zinkblech in die Lösungen ein und stellt über ein zwischengeschaltetes Spannungsmeßgerät eine leitende Verbindung zwischen den Metallen her.

Ergebnis: Das Meßgerät zeigt eine Spannung von 0,32 V an, Zink fungiert als Minuspol, Eisen als Pluspol.

Erläuterung: Metallische Elemente haben ein unterschiedliches Bestreben, Ionen anderer Metalle zu reduzieren. Man kann die wichtigsten Metalle nach der Stärke

¹ Um Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen zu reduzieren, schüttelt man die Lösung mit Eisenpulver, läßt absetzen und dekantiert.

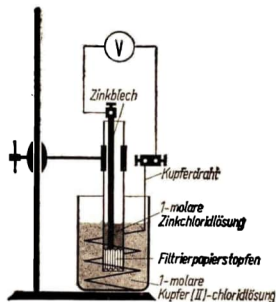


Abb. 47 Messung von Potentialdifferenzen

des Bestrebens, Ionen anderer Metalle zu reduzieren, in folgende Reihe einordnen: Cs, Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Ag, Hg, Pt, Au.

Ein Maß für das Vermögen eines Metalles, Ionen eines bestimmten anderen Metalles zu reduzieren, ist die Spannung, die in einer aus beiden Metallen aufgebauten galvanischen Zelle auftritt. Da die Spannung von der Konzentration und der Temperatur der Elektrolytlösung abhängt, arbeitet man mit 1-molaren Lösungen bei 18 °C. Die Spannung, die unter diesen Bedingungen bei unseren Versuchen theoretisch auftreten müßte, beträgt für das Kupfer-Zink-Element 1,1 V, für das Kupfer-Eisen-Element 0,78 V und für das Eisen-Zink-Element 0,32 V.

Mit den beschriebenen Versuchsanordnungen lassen sich diese Werte aus einigen Gründen nur annähernd erreichen. Es läßt sich also die unterschiedliche Fähigkeit der Metalle obiger Reihe, andere Metallionen zu reduzieren, quantitativ bestimmen, indem man je zwei Glieder dieser Reihe in einer galvanischen Zelle zusammenfaßt und die Spannung mißt, die darin auftritt. Deshalb bezeichnet man diese Reihe auch als Spannungsreihe.

Für diese Reihe ist ein Bezugspunkt festgelegt worden:

Man wählte willkürlich die Spannung, die bei der sogenannten Standard-Wasserstoffelektrode auftritt (siehe Versuche 109 und 110).

Standard-Wasserstoffelektrode 109

Glasrohr (100 bis 120 mm lang, 15 bis 20 mm weit), Filtrierpapierstopfen, rechtwinklig gebogenes Glasrohr, Glasrohr (8 mm weit, 8 cm lang), Platindraht, Kupferdraht, doppelt durchbohrter Stopfen mit seitlicher Kerbe, Spannungsmessgerät, Akkumulator (4 V), Abdampfgeschälchen, Kohlenelektrode, Wasserstoffentwickler, Waschflasche, Schlauchverbindungen. Becherglas Kupfer(II)-chloridlösung (1 n), Zink(II)-chloridlösung (1 n), Eisen(II)-chloridlösung (1 n), Salzsäure (konz.), Quecksilber, Kupferspirale, Zinkschleife, Salzsäure (1 n), konzentrierte Schwefelsäure

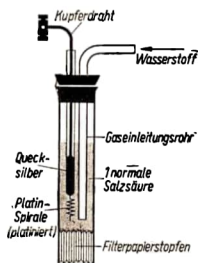


Abb. 48
Standard-Wasserstoffelektrode

Vorbereitende Arbeiten: Man versieht eine etwa 15 mm bis 20 mm weite Glasröhre, wie bei Versuch 110 beschrieben, mit einem Filtrierpapierstopfen, der mit n-Salzsäure getränkt wird.

Dann schmilzt man in eine enge Glasröhre einen etwa 5 cm langen dünnen Platindraht derart ein, daß etwa 3 cm frei aus dem Glas herausragen. Das freie Ende wird über einem Nagel zu einer Wendel gewickelt.

Das Ende des Drahtes, das in die Röhre eingeschmolzen ist, wird mit reinem Quecksilber überschichtet (Abb. 48). In das Quecksilber taucht ein Kupferdraht ein. Dadurch ist eine leitende Verbindung vom Platin zum Kupfer hergestellt.

Nun überzieht man die Oberfläche der hergestellten Platinwendel auf folgende Weise mit fein verteiltem

Platin: Man taucht die Platinwendel in konzentrierte Salzsäure, verbindet sie mit dem Pluspol eines Akkumulators (4V) und verwendet einen Kohlenstab als Katode. Man elektrolysiert 2 Minuten. Dabei wirkt die Platinwendel als Anode und reagiert an der Oberfläche mit dem entstehenden Chlor unter Bildung einer dünnen Schicht Platinchlorid.

Nun polt man um und schaltet die Platinwendel als Katode. Dabei geht das zunächst entstandene Platinchlorid in fein verteiltes Platin über.

Die Röhre mit der Platinwendel wird in eine Bohrung des eingekerbten Stopfens gesetzt. In die andere Bohrung kommt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr. Anschließend wird die weite Röhre mit n-Salzsäure gefüllt. Man setzt den Stopfen mit dem Platindraht und dem rechtwinklig gebogenen Glasrohr auf. Bis zur Durchführung der Versuche stellt man die vorbereitete Standard-Wasserstoffelektrode in ein Becherglas, das ebenfalls mit n-Salzsäure gefüllt ist. An das rechtwinklig gebogene Glasrohr wird der Wasserstoffentwickler angeschlossen.

Durchführung a: Man setzt die Standard-Wasserstoffelektrode in ein Becherglas mit n-Kupfer(II)-chloridlösung, in dem sich eine Kupferspirale befindet, und leitet einen schwachen Wasserstoffstrom (1 Blase je Sekunde) durch die Elektrode. Die Wasserstoffelektrode wird über ein Spannungsmeßgerät mit der Kupferspirale verbunden.

Durchführung b: Man entfernt den Papierstopfen, ersetzt ihn durch einen neuen und füllt die Elektrode mit frischer n-Salzsäure. Die Elektrode wird mit dem Wasserstoffentwickler verbunden und in eine Lösung von n-Zinkchlorid gesenkt, in der sich eine Zinkspirale befindet. Nun wird der Stromkreis geschlossen.

Durchführung c: Nach dem Auswechseln des Papierstopfens und Zusatz neuer n-Salzsäure schaltet man die Wasserstoffelektrode wie bei a und b beschrieben gegen eine n-Eisen(II)-chloridlösung.

Ergebnisse:

a) Das Meßgerät gibt einen Ausschlag von 0,35 V.

b) Der Zeiger des Meßgerätes schlägt nach der entgegengesetzten Seite aus und gibt eine Spannung von 0,76 V.

c) Das Meßgerät zeigt 0,44 V an.

Erläuterung: Der Wasserstoff zeigt eine größere Neigung, in den Ionenzustand überzugehen und dabei Valenzelektronen abzugeben, als das Kupfer. Folglich geht in der galvanischen Zelle $\text{H}_2/2\text{H}^+//\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ Wasserstoff unter Abgabe von Elektronen als Wasserstoff-Ion in Lösung:

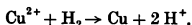


Die Elektronen gehen auf den Platindraht über und fließen über den äußeren Schließungsdraht zur Kupferspirale. An der Grenzfläche Kupfer/Kupfer(II)-chloridlösung findet die Reaktion nach der Gleichung:

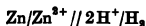


statt.

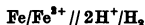
Durch Addition der Teilreaktionen (1) und (2) folgt:



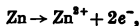
In den galvanischen Zellen



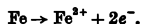
und



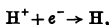
gehen Zink beziehungsweise Eisen unter Abgabe von Elektronen als Zink(II)-Ionen beziehungsweise Eisen(II)-Ionen in Lösung:



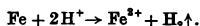
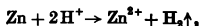
beziehungsweise



Die Elektronen fließen über den Schließungsdraht zur Standard-Wasserstoffelektrode. Hier gehen Wasserstoff-Ionen unter Aufnahme von Elektronen in elementaren Wasserstoff über:



Die Gleichungen für die Vorgänge lauten:



Das Potential einer Standard-Wasserstoffelektrode wird willkürlich als Nullpunkt der Spannungsreihe gesetzt. Die Potentiale der in der Spannungsreihe über dem Wasserstoff stehenden Metalle erhalten ein negatives, die der darunterstehenden Metalle ein positives Vorzeichen. Es ergeben sich für die Standardpotentiale einiger Metalle folgende Werte (bei 18 °C)¹:

Metall	Ion	E_0 (Volt)
K	K^+	- 2,92
Ca	Ca^{2+}	- 2,84
Na	Na^{2+}	- 2,71
Mg	Mg^{2+}	- 2,38
Al	Al^{3+}	- 1,66
Zn	Zn^{2+}	- 0,76
Cr	Cr^{3+}	- 0,71
Fe	Fe^{2+}	- 0,44
Ni	Ni^{2+}	- 0,23
Sn	Sn^{2+}	- 0,41
Pb	Pb^{2+}	- 0,13
H_2	2H^+	$\pm 0,00$
Cu	Cu^{2+}	+ 0,34
Ag	Ag^+	+ 0,80
Hg	Hg^{2+}	+ 0,85
Au	Au^{3+}	+ 1,42
Pt	Pt^{2+}	+ 1,20

¹ Perelman, W. I.: Taschenbuch der Chemie. Berlin 1959, Seite 641.

110 Wasserstoffelektrode — vereinfacht¹

U-Rohr, 2 Gummistopfen, Kupfer- und Zinkstab, Stromzuleitungen, Spannungsmessgerät Schwefelsäure (0,1 n)

Durchführung: Mit je einem Gummistopfen befestigt man in einem U-Rohr, das mit 0,1n-Schwefelsäure gefüllt ist, einen Kupfer- und einen Zinkstab (Abb. 49) und verbindet die beiden Metallstäbe unter Zwischenschaltung eines Spannungsmessgerätes mit hohem inneren Widerstand leitend miteinander. Man liest ab, schließt einen Augenblick kurz, schaltet das Spannungsmessgerät wieder zwischen und liest erneut ab.

Ergebnis: Zunächst zeigt das Spannungsmessgerät eine Spannung von über 1 V an. Schließt man das Element kurz, so bedeckt sich das Kupfer in der Lösung mit Wasserstoffbläschen, und die Spannung sinkt auf etwa 0,75 V ab.

Erläuterung: Gemäß der Stellung des Kupfers und Zinks in der Spannungsreihe stellt sich für die Zelle Zn/Elektrolyt/Cu eine Spannung von $0,76 + 0,34 = 1,1$ V ein. Wenn sich die Kupferelektrode mit Wasserstoffbläschen überzieht, wirkt sie gegen das Zink als Wasserstoffelektrode:



Dadurch sinkt die Spannung auf etwa 0,75 V ab.

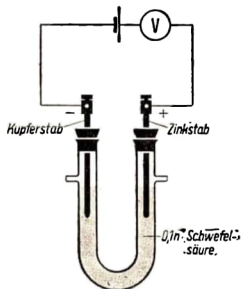


Abb. 49
Vereinfachte Wasserstoffelektrode

111 Anwendung der Spannungsreihe — Danielement

Spannungsmessgerät, Glühlampe (1 bis 1,5 V; mit Fassung auf Brettchen montiert), isolierter Kupferdraht, kleiner Standzylinder, Stromzuleitungen Kupferring (2 cm breit), Ring aus Zinkblech (5 cm breit), Kupfersulfat (krist.), Kupfersulfatlösung (konz.), Zinksulfatlösung (verd.)

Durchführung: Gemäß Abbildung 50 wird ein Kupferring leitend mit dem blanken Ende eines isolierten Kupferdrahtes verbunden (nicht löten!) und in einen Standzylinder gestellt. Den Raum innerhalb des Ringes füllt man mit kristallinem Kupfersulfat auf und bringt konzentrierte Kupfersulfatlösung darauf, die den Ring und die

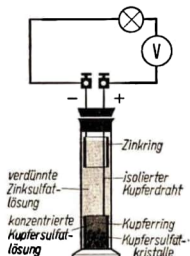


Abb. 50 Danielement

¹ Winderlich-Peter: Lehrbuch der Chemie, Einheitsausgabe. Berlin/Braunschweig, 1959.

Kupfersulfatkristalle etwa 1 cm hoch bedecken soll. Der obere Teil des Zylinders wird mit verdünnter Zinksulfatlösung gefüllt, in die man einen Zinkring stellt.

Man verbindet den Zinkring mit dem Kupfer über ein Spannungsmeßgerät leitend und schaltet anschließend eine Glühlampe zwischen.

Ergebnis: Entsprechend den bei Versuch 110 und Versuch 111 beschriebenen Vorgängen liefert das Danielement einen Strom von etwa 1,1 V Spannung.

Korrosion

Auflösung des Zinks in Säuren bei Gegenwart edlerer Metalle¹ 112

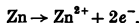
Becherglas oder Glas- oder Polystyrolgefäß mit ebener Grundfläche

Kupferblech, Blech aus reinem Zink, Schwefelsäure (verd.), Benzin, Watte, Äthoxyäthan (Diäthyläther), Äthanol (Äthylalkohol)

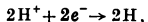
Durchführung: Ein Stück Blech aus reinem Zink und ein Kupferblech werden mit einem äther-, äthanol- oder benzingetränkten Wattebausch abgerieben. Die Bleche werden so in verdünnte Schwefelsäure gelegt, daß sie einander berühren. (Man kann auch einen Kupferniet in das Zinkblech einschlagen oder das Zinkblech an einer Stelle mit blankem Kupferdraht umwickeln.)

Ergebnis: Das Zink löst sich auf. Am Kupfer scheiden sich Wasserstoffbläschen ab. In der Elektrolytlösung lassen sich Zink-Ionen nachweisen.

Erläuterung: Das metallische Zink geht als Zink-Ion unter Abgabe von Elektronen in Lösung:



Die Elektronen gehen auf das Kupfer über und entladen die an der Oberfläche befindlichen Wasserstoff-Ionen:



Das Kupferblech wirkt folglich als Katode.

Reines Zink, das nicht in Berührung mit Kupfer steht, reagiert mit Wasserstoff-Ionen nur sehr langsam unter Wasserstoffentwicklung. Dies rührt daher, daß der entstehende Wasserstoff mehr oder weniger stark auf der Oberfläche festgehalten wird und das Metall vor weiterer Korrosion schützt. Bei Berührung des Zinks mit dem edleren Kupfer scheidet sich der Wasserstoff am Kupfer ab, und die Wasserstoff-Ionen können ungehindert auf das Metall einwirken.

¹ Siehe auch Renneberg, W.: Chemie in der Schule, 1956, Heft 3, Seite 97 ff.

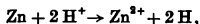
2 Bechergläser

Schwefelsäure (konz.), Kaliumhexazyanoferat(III)-Lösung (rotes Blutlaugensalz), verzinktes Eisenblech (durch Ätzen mit Salzsäure teilweise vom Zinküberzug befreit), verzinntes Eisenblech (Zinnbelag teilweise durch Abkratzen entfernt), destilliertes Wasser

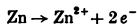
Durchführung: Ein Stück einer Weißblechdose, von der man an mehreren Stellen den Zinnbelag abgekratzt hat, sowie einen Streifen von verzinktem Eisen, dessen eine Hälfte man durch Eintauchen in Säure vom Zinküberzug gesäubert hat, werden in Bechergläser gebracht. In die Bechergläser füllt man destilliertes Wasser, dem auf 100 ml etwa 5 ml konzentrierte Schwefelsäure und 3 ml einer konzentrierten Kaliumhexazyanoferat(III)-Lösung $K_3[Fe(CN)_6]$ zugefügt werden.

Ergebnis: Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung in dem Gläschen mit der Metallkombination Eisen-Zinn blau. Die Lösung in dem Glas mit der Metallkombination Eisen-Zink zeigt keine Veränderung.

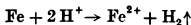
Erläuterung: Die verdünnte Säure reagiert in dem Becherglas mit der Kombination Eisen-Zinn mit dem Zink unter Bildung von Zink-Ionen und elementarem Wasserstoff:



denn das Zink ist das aktivere Metall. Da Zink in diesem Fall mit dem weniger aktiven Metall Eisen ein galvanisches Element bildet, fließen die bei der Halbreaktion

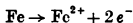


frei werdenden Elektronen zum Eisen ab und bilden an der Oberfläche des Eisens mit den Wasserstoff-Ionen Wasserstoff. Dadurch wird das Zink von der Säure angegriffen, während das Eisen – nicht zuletzt auch durch die entstehende Wasserstoffschicht auf seiner Oberfläche – vor weiterer Korrosion bewahrt bleibt. Eisen vertritt in diesem Falle die Funktion des Kupfers bei Versuch 112 (Abb. 51a). Ganz anders verläuft die Korrosion bei verzinntem Eisen. In diesem Fall ist Eisen das aktivere, Zinn das edlere Metall. In dem durch beide Metalle gebildeten galvanischen Element läuft die Reaktion nach der Gleichung:



ab.

Die bei der Halbreaktion



entstehenden Elektronen fließen zum Zinn ab und entladen an dessen Oberfläche Wasserstoff-Ionen. Der entstehende Wasserstoff schützt nunmehr das Zinn vor weiterem Angriff, und die Korrosion von Eisen unter der Zinnschicht verstärkt sich (Abb. 51b).

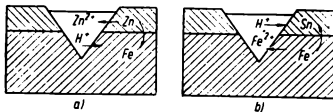


Abb. 51 Schema der Korrosion von
a) verzinktem und b) verzinntem Eisen

Becherglas oder Gefäß mit ebener Grundfläche, große Lupe, Glasstab
Blech aus technischem Zink, Schwefelsäure (verd.)

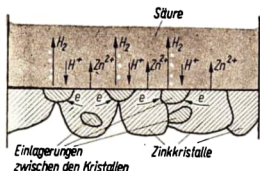


Abb. 52

Schema der elektrolytischen Auflösung
von Zink in Säure

Durchführung: Man gibt ein Stück Blech aus technischem Zink in verdünnte Schwefelsäure und läßt die Abscheidung des Wasserstoffs mit einer Lupe beobachten.

Ergebnis: Die Wasserstoffentwicklung erfolgt an vielen einzelnen Stellen besonders rasch, an anderen bedeutend langsamer. Nach 10 bis 15 Minuten hat sich auf der Oberfläche eine schwammartige Schicht von Verunreinigungen abgeschieden, und die Auflösungsgeschwindigkeit nimmt zu. Entfernt man den Schwamm sorgfältig mit einem Glasstab, so verringert sich die Auflösungsgeschwindigkeit wieder.

Erneute Berührung des Zinks mit dem Schwamm führt wieder zur Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit.

Erläuterung: Der Wasserstoff wird vorzugsweise an den im Zink eingeschlossenen Verunreinigungen ausgeschieden, die das bei Versuch 112 verwendete Kupfer vertreten (Abb. 52).

Inhibitoren der Korrosion — Säurehaltige Inhibitoren 115

- 2 Bechergläser, Schmirgelpapier, 2 entfettete Stahlbleche
Äthoxyäthan (Diäthyläther), Äthanol o. ä., Schwefelsäure (15- bis 20% ig), Inhibitor (siehe umstehende Tabelle)
- 2 Meßrohre, 2 Kristallisierschalen, Stativmaterial, 2 Trichter, 6 Gummistopfen, entfettete und geschmirgelte Stahlbleche, Gummischlauch, 2 Tiegelzangen, Pinzetten
Schwefel- oder Salzsäure (10% ig), Urotropin

Durchführung a (qualitativer Versuch): Man schmirgelt zwei Stück Stahlblech gleicher Größe sorgfältig ab und entfettet sie mit einem organischen Lösungsmittel. Dann füllt man in zwei Bechergläser je 100 ml Schwefelsäure. In ein Glas wird einer der unten genannten Inhibitoren in der angegebenen Menge zugefügt und gut verrührt. Dann legt man je eines der vorbereiteten Stahlbleche in die Bechergläser und beobachtet die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung.

Ergebnis: Das Metall löst sich in der Säure mit dem Inhibitor wesentlich langsamer auf.

Durchführung b (quantitativer Versuch): Man füllt beide Kristallisierschalen mit je 200 ml Salz- oder Schwefelsäure. In eine Schale gibt man 1,6 g Urotropin und verrührt gut. Dann stellt man in beide Gefäße einen Trichter, deren Abflußöffnung nach oben zeigt. Die Trichter ruhen auf je drei Gummistopfen. Auf die Trichter kommen Meßrohre (Abb. 53), in die man vorsichtig (Gummischlauch anschließen) die Säure bis zum Hahn ansaugt. Nun bringt man die beiden Stahlbleche mittels Pinzetten

gleichzeitig unter die Trichter und beobachtet die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung.

Ergebnis: Die Säure, die mit dem Inhibitor versetzt wurde, greift das Metall wesentlich langsamer an. Man setzt für die Wasserstoffmenge, die ohne Inhibitor entstanden ist, a und für die Wasserstoffmenge, die mit Inhibitor entstanden ist, b . Man bestimmt den Quotienten $\frac{a}{b}$ und erhält damit ein Maß für die Wirksamkeit des Inhibitors.

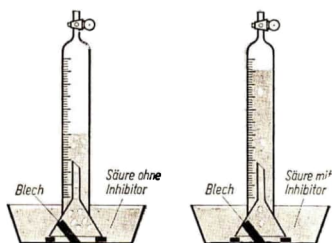


Abb. 53 Wirksamkeit von Inhibitoren

Verschiedene Inhibitoren¹:

Zusatz	Ungefähre Konzentration des Zusatzes in g · l ⁻¹	
	in Schwefelsäure	in Salzsäure
Aminobenzol (Anilin)	1,0	0,1
Dimethylamin	0,5	
Gelatine	1,0	
Kaliumbromid	1,0	
Kaliumjodid	0,1	
Salzsäure (Dichte 1,19 g · ml ⁻¹)	5,0 bis 10,0	
Tischlerleim	0,1 bis 0,5	0,1 bis 0,5
Stärke	1,0	
2,2-Thiodiäthanol (Thiodiglykol)	0,1	
Hexamethylentetramin (Urotropin)	2,0	0,2
2,3-Benzopyridin (Chinolin)	2,0 bis 4,0	1,0

Silber

Nachweis von Silber

116 Fällung durch Alkalilauge

Reagenzglas

Kalilauge oder Natronlauge, Silbernitratlösung

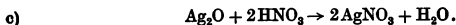
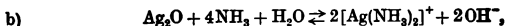
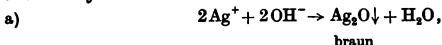
Durchführung: Man versetzt Silbernitratlösung mit Kali- oder Natronlauge.

Ergebnis: Es bildet sich ein Niederschlag von braunem Silberoxid, der im Überschuß

¹ Chemie in der Schule, 1956, Heft 3, Seite 103.

des Fällungsmittels unlöslich ist, aber von Ammoniaklösung unter Komplexbildung gelöst wird. Auch verdünnte Salpetersäure löst Silberoxid auf.

Erläuterung:



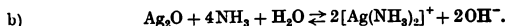
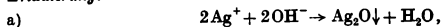
Fällung durch Ammoniak 117

*Reagenzglas, Glasstab
Silbernitratlösung, Ammoniaklösung, Lackmuspapier*

Durchführung: In eine neutrale Silbernitratlösung bringt man tropfenweise Ammoniaklösung.

Ergebnis: Zunächst entsteht eine schmutzigweiße Fällung, die sehr bald unter Bildung von Silberoxid braun wird. Bei weiterem Ammoniakzusatz löst sich das Oxid wieder (Bildung löslicher komplexer Salze).

Erläuterung:



Durch die Base Ammoniaklösung wird zunächst ebenso Silberoxid ausgefällt wie in Versuch 116 durch Alkalilauge. Im Überschuß von Ammoniaklösung löst sich Ag_2O unter Komplexbildung; es bildet sich das lösliche Diamminsilber-Ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Das Gleichgewicht nach Gleichung b liegt stark auf der rechten Seite, so daß ein geringer Ammoniak-Überschuß ausreicht, um es praktisch vollständig nach der Seite des Diamminsilber-Ions zu verschieben.

Gefahrenhinweis: Wichtig! Bei längerem Stehen der ammoniakalischen Silberlösung scheiden sich häufig außerordentlich explosive Niederschläge von Silbernitrid (Ag_3N) ab (BERTHOLLETSches Knallsilber).



Hat sich beispielsweise auf der Oberfläche einer ammoniakalischen Silberoxidlösung eine Kruste von Silbernitrid abgesetzt, so ist es unmöglich, die Flüssigkeit auszugießen, ohne daß eine Explosion erfolgt. Also: Lösung sofort mit Säure unschädlich machen!

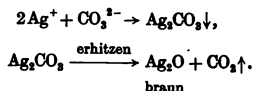
Fällung durch Alkalimetallkarbonate 118

*Reagenzglas, Reagenzglashalter, Brenner
Silbernitratlösung, Natriumkarbonatlösung*

Durchführung: Man versetzt eine Lösung von Silbernitrat mit Natriumkarbonatlösung und erhitzt die entstehende Fällung in viel Wasser.

Ergebnis: Es entsteht eine Fällung von weißem Silberkarbonat, das durch längeres Erhitzen zum Sieden in braunes Silberoxid übergeht, wobei Kohlendioxid abgespalten wird.

Erläuterung:



119 Fällungen durch Halogene

Die Versuche dienen der Vorbereitung der fotografischen Reaktionen (Versuche 125 bis 139).

*Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Brenner, Reagenzglashalter
Silbernitratlösung, Natriumchloridlösung, Kaliumbromidlösung, Kaliumjodidlösung, Natriumthiosulfatlösung, Ammoniaklösung, Kaliumcyanidlösung, Salzsäure (verd.), Salpetersäure (verd.)*

Durchführung: Eine Silbernitratlösung wird mit

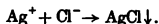
- a) Natriumchloridlösung,
- b) Kaliumbromidlösung,
- c) Kaliumjodidlösung

versetzt. Den Niederschlag a verteilt man in 5 Reagenzgläser und prüft

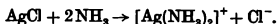
1. die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure,
2. die Löslichkeit in Ammoniaklösung (anschließend mit Salzsäure neutralisieren oder das Ammoniak durch Erhitzen verdampfen),
3. die Löslichkeit in Kaliumcyanid,
4. die Löslichkeit in Natriumthiosulfat im Überschuß (wobei anschließend zum Sieden erhitzt wird),
5. die Einwirkung des Sonnenlichts.

Ergebnisse:

- a) Es bildet sich eine weiße, käsige Fällung von Silberchlorid:



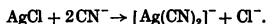
1. Silberchlorid ist in verdünnter Salz- und Salpetersäure unlöslich;
2. Silberchlorid ist unter Komplexbildung in Ammoniak löslich:



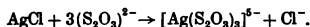
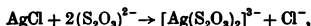
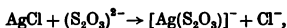
Diamminsilber-chlorid

Aus der ammoniakalischen Lösung fällt das Silberchlorid wieder aus, wenn Ammoniak durch Erhitzen verdampft oder durch Zusatz von Säure neutralisiert wird. Die Ausfällung des in Salpetersäure schwerlöslichen Silberchlorids und seine Löslichkeit in Ammoniak beziehungsweise unter Komplexbildung dienen in der Laboratoriumspraxis als qualitativer Nachweis für Silber.

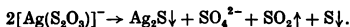
3. Silberchlorid ist in Kaliumcyanid unter Komplexbildung löslich:



4. Silberchlorid ist im Überschuß von Natriumthiosulfat unter Komplexbildung löslich:

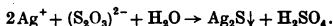


Beim Sieden der Lösung zerfallen die Thiosulfatoargentatkomplexe: Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid. Schwefel wird ausgeschieden; zum Beispiel:



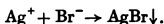
Die Sulfidbildung erfolgt sehr langsam, wenn Thiosulfat sehr reichlich vorhanden ist; sie wird beschleunigt, wenn man die Lösung vorher mit Wasser verdünnt.

Bemerkung: Die Silberhalogenide lassen sich in überschüssigem Thiosulfat unter Komplexbildung auflösen. Mit überschüssigem Silbernitrat bildet das Thiosulfat-Ion schwarzes Sulfid:



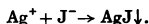
5. Beim Einwirken von Sonnenlicht zerfällt an der Oberfläche das Silberchlorid in Chlor und kolloidal verteiltes Silber. Es nimmt einen violetten Farbton an, der sich bei längerer Lichteinwirkung allmählich vertieft und schließlich in Schwarzviolet übergeht.

b) Es wird gelblichgrünes, käsiges Silberbromid ausgefällt:



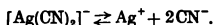
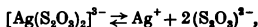
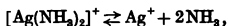
Bemerkung: Silberbromid löst sich in Ammoniak wesentlich schwerer auf als Silberchlorid; in Thiosulfat- und Zyanidlösung ist es leicht löslich.

c) Es wird gelbes Silberjodid ausgefällt:



Bemerkung: Silberjodid wird von Ammoniaklösung nicht merklich gelöst, von Thiosulfatlösung wesentlich schwerer als Silberbromid, von Kaliumcyanidlösung dagegen leicht.

Die unterschiedliche Löslichkeit der Silberhalogenide in Ammoniaklösung, Thiosulfat- und Zyanidlösung ist auf die unterschiedliche Dissoziation der Silberkomplexe zurückzuführen. Die Dissoziation nimmt in folgender Reihenfolge ab:



Ferner nimmt die Dissoziation der Silberhalogenide vom Chlorid über das Bromid

zum Jodid ab. Nur beim Silberchlorid ist die Silber-Ionen-Konzentration groß genug, um bei Zugabe von Ammoniak, Thiosulfat und Zyanid die oben angegebenen Gleichgewichte praktisch völlig nach links zu verschieben. Beim Silberbromid reicht die Silber-Ionen-Konzentration nur zur völligen Verschiebung des Gleichgewichts in der Thiosulfat- und Zyanidlösung, beim Silberjodid schließlich nur in der Zyanidlösung aus.

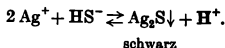
Silberchlorid ist hauptsächlich der lichtempfindliche Bestandteil der Kontaktpapiere, Silberbromid vorwiegend derjenige der fotografischen Platten, Filme und Vergrößerungspapiere. In den Diapositivplatten ist neben Silberbromid auch Silberjodid reichlicher enthalten als in normalen Platten.

120 Fällung durch Schwefelwasserstoff

*Reagenzglas, Bunsenbrenner, Trichter, Filtrierpapier, Schwefelwasserstoffentwickler oder Schwefelwasserstoffwasser
Silbernitratlösung, Salpetersäure (verd.)*

Durchführung: Silbernitratlösung wird mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffwasser versetzt.

Ergebnis: Es fällt schwarzes Silbersulfid aus:



Weiterführung: Anschließend gibt man verdünnte heiße Salpetersäure zu dem abfiltrierten Niederschlag.

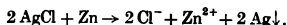
Ergebnis: Silbersulfid ist in heißer verdünnter Salpetersäure unter Schwefelabscheidung und Bildung von Silbernitrat löslich.

121 Reduktion von Silbersalzen zu metallischem Silber

- a) Reagenzglas, Trichter, Filtrierpapier, Abdampfschale
Silbernitratlösung, Salzsäure, Schwefelsäure (verd.), granuliertes Zink
b) Reagenzglas, Bunsenbrenner
Silbernitratlösung, Eisen(II)-sulfatlösung*

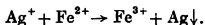
Durchführung a: Aus Silbernitratlösung fällt man durch Zusatz von Salzsäure Silberchlorid, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus und klatscht ihn in eine Abdampfschale ab. Dann übergießt man ihn mit verdünnter Schwefelsäure und wirft ein Körnchen granuliertes Zink auf den Niederschlag.

Ergebnis: Das Silberchlorid wird zu schwammartigem, metallischem Silber reduziert, indem das Zink Elektronen an das Silber abgibt:



Durchführung b: Man erhitzt neutrale oder schwach saure Silbernitratlösung mit frisch bereiteter, nicht zu stark verdünnter Eisen(II)-sulfatlösung.

Ergebnis: In der Siedewärme wird das Silbersalz zu metallischem Silber reduziert:



Erläuterung: Silber-Ionen haben große Tendenz, entladen zu werden; das drückt sich in dem hohen Standardpotential $\text{Ag}/\text{Ag}^+ + 0,808 \text{ V}$ aus. Alle Stoffe, deren Standardpotential geringer ist, wirken auf Silber-Ionen als Reduktionsmittel, also zum Beispiel Wasserstoff- ($\text{H}_2/2\text{H}^+ \pm 0,0 \text{ V}$) und Eisen(II)-Ionen ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} + 0,771 \text{ V}$).

Der Silberspiegel 122

a) Reagenzglas, Brenner

Silbernitratlösung, Ammoniaklösung, Methanallösung (Formalin), Chromschwefelsäure, destilliertes Wasser

b) Reagenzgläser, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, 2 Bechergläser

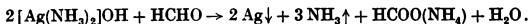
Silbernitrat (krist.), Ammoniaklösung, Traubenzucker, Natriumhydroxid (Ätznatron), destilliertes Wasser, Salpetersäure (konz.), Natronlauge (konz.)

Durchführung a: Ein Reagenzglas wird sorgfältig mit Chromschwefelsäure (Vorsicht! Nicht tropfen und spritzen!) von anhaftenden Fettbestandteilen gereinigt und mit destilliertem Wasser gründlich nachgespült. Dann erwärmt man in ihm gelinde eine Silbernitratlösung, der man so viel Ammoniaklösung zusetzt, daß alles Silberoxid in den Diamminkomplex übergeführt ist. Der Lösung wird Methanallösung (Formalin) zugesetzt.



Ergebnis: An der Wandung des Reagenzglases scheidet sich ein Silberspiegel ab.

Erläuterung:



Durchführung b: Man löst 1 g Silbernitrat in 10 ml konzentrierter Ammoniaklösung und fügt eine Lösung von 1 g Natriumhydroxid in 10 ml destilliertem Wasser hinzu. Die Gesamtlösung kann in einer gut verkorkten braunen Flasche aufbewahrt werden. Nun reinigt man ein Reagenzglas, indem in ihm zunächst konzentrierte Salpetersäure, anschließend Natronlauge erwärmt und das Glas gründlich mit destilliertem Wasser nachgespült wird. Dann füllt man 5 ml der hergestellten Lösung ein, gibt 0,3 g Traubenzucker hinzu und stellt das Glas in ein mit heißem Wasser gefülltes Becherglas. Sobald die Silberabscheidung beginnt, hebt man das Glas heraus und setzt es, ohne es zu erschüttern, in ein leeres Becherglas.

Ergebnis: An der Glaswandung bildet sich ein Silberspiegel.

Erläuterung: Reduktionsmittel, wie Alkanale (Aldehyde), Traubenzucker und andere Stoffe, reduzieren ammoniakalische Silbernitratlösung zu reinem Silber. Der Silberüberzug sitzt nur dann fest, wenn das Glas absolut sauber und fettfrei ist.

Bemerkung: Will man sich einen Silberspiegel herstellen, so kann eine alte Fotoplatte benutzt werden. Sie läßt sich reinigen, indem man die fotografische Schicht in heißem Wasser aufweicht und abweicht, das Glas mit Putzmitteln behandelt, mehrfach abspült und trocknen läßt. Dann legt man die Platte auf den Boden einer kleinen rechteckigen Glasschale und übergießt die Platte mit dem Lösungsgemisch.

Anschließend wird die Schale in einen Behälter mit heißem Wasser gestellt. Es bildet sich ein Silberspiegel. Dieser kann an unerwünschten Stellen (z. B. auf der Rückseite) durch Lösen in Salpetersäure leicht entfernt werden.

123 Mikrochemischer Silbernachweis

Vorversuch:

Reagenzgläser

Silbernitratlösung, Kaliumdichromatlösung, Kaliumchromatlösung

Durchführung:

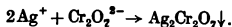
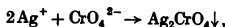
Mikroskop, Objektträger, Brenner

Silbernitratlösung, Kaliumdichromatlösung, Salpetersäure, Äthansäure (Essigsäure)

Vorversuch: Man versetzt in Reagenzgläsern eine neutrale Silbernitratlösung mit

a) Kaliumchromatlösung, beziehungsweise b) Kaliumdichromatlösung.

Ergebnis: Es bildet sich ein Niederschlag von rotbraunem Silberchromat beziehungsweise dunkelrotem Silberdichromat:



Durchführung: Man säuert eine Silbernitratlösung leicht an (mit Äthansäure, wenn nur geringe Silbermengen vorliegen, sonst mit Salpetersäure) und mischt auf einem Objektträger einen Tropfen dieser Lösung mit einem Tropfen nicht zu konzentrierter Kaliumdichromatlösung. Im Bedarfsfalle kann die Mischung bei Raumtemperatur eindunsten.

Ergebnis: Die Anwesenheit von Silber zeigt sich durch Bildung von hellgelb bis blutrot gefärbten triklinen Kristallen; sie bilden rautenförmige Tafeln, deren spitze Ecken oft schief abgeschnitten sind, oder rhombische Säulen (Abb. 54).

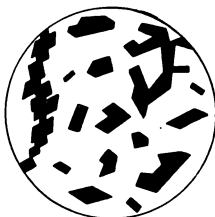


Abb. 54 Kristalle von Silberdichromat unter dem Mikroskop

124 Nachweis fester Silberverbindungen durch die Lötrohrprobe

Holzkohle, Lötrohr, Reagenzgläser

Silberchlorid oder Silbernitrat, Natriumkarbonat, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure

Durchführung: Man vermischt das Silbersalz mit Natriumkarbonat und erhitzt es auf der Holzkohle vor dem Lötrohr.

Ergebnis: Es bildet sich ein duktiles, silberhelles Metallkorn ohne Beschlag.

Prüfung des Metallkornes:

1. Das Silberkorn ist nur in Salpetersäure löslich (Unterschied zu Zinn).
2. Die stark verdünnte salpetersaure Lösung gibt nur mit Salzsäure eine Fällung, hingegen nicht mit Schwefelsäure.

Bei allen Versuchen zur Chemie der Fotografie ist als Lösungsmittel destilliertes Wasser zu verwenden!

Die fotografische Schicht

Die Wirkung der Gelatine als Schutzkolloid 125

Der Versuch zeigt die Wirkung der Schutzkolloide bei der Niederschlagsbildung.

Reagenzgläser, Pipette

Silbernitratlösung, Gelatinelösung (0,5%ig), Kaliumbromidlösung (0,1 n), destilliertes Wasser

Durchführung: In zwei Reagenzgläser gibt man je 10 ml destilliertes Wasser und je einen Tropfen sehr verdünnter Silbernitratlösung. Dann gibt man in eines der Gläser außerdem 1 ml einer 0,5%igen Gelatinelösung und trägt in jedes Glas drei Tropfen einer 0,1n-Kaliumbromidlösung ein.

Ergebnis: In der gelatinefreien Flüssigkeit entsteht eine gelbliche Fällung von Silberbromid. Im anderen Reagenzglas bildet sich allmählich eine feine Opaleszenz, die sich zunehmend verstärkt; es flockt kein Niederschlag aus.

Erläuterung: Die Gelatine wirkt als Schutzkolloid und verhindert, daß die zunächst in kolloidaler Verteilung entstehende Silberbromidfällung ausflockt.

Allgemein absorbieren hydrophile Kolloide Wassermoleküle; infolge der Umhüllung mit Wassermolekülen wird die Vereinigung der Kolloidteilchen zu größeren Partikeln verhindert. Bei den hydrophoben Kolloiden (z. B. den Metallsolen) fehlt die schützende Wasserhülle, so daß sie unter Teilchenvergrößerung koagulieren. Durch Zusatz eines hydrophilen Kolloids (eines „Schutzkolloids“) wird die Teilchenvergrößerung verhindert, da die Teilchen des hydrophoben Kolloids von dem hydrophilen Kolloid absorbiert werden.

Einfache Herstellung eines lichtempfindlichen Papiers 126

Dunkelkammer, Rotlicht, größere Glas- oder Abdampfschale, Spannbrett, Holzklammern, weißes Kartonpapier, Schwamm oder Pinsel, 2 Glasplatten

Natriumchloridlösung (10%ig), Silbernitratlösung (10%ig)

Durchführung: Man spannt ein Stück weißes Kartonpapier auf ein Brett und bestreicht es mit einem Schwamm (oder Pinsel) mit einer 10%igen Lösung von Natriumchlorid. Nach dem Trocknen wird die Papieroberfläche in der Dunkelkammer bei Rotlicht sensibilisiert, indem man das Papier, mit der bestrichenen Seite nach unten, auf einer 10%igen Lösung von Silbernitrat etwa zwei bis drei Minuten lang schwimmen läßt.

Ergebnis: Es entsteht ein lichtempfindliches Papier, das mit einer Holzklammer in der Dunkelkammer zum Trocknen aufgehängt und nach dem Trocknen im Dunkeln zwischen Glasplatten gepreßt wird. Man verwendet es zur Herstellung fotografischer Abzüge.

Das Belichten

127 Die Einwirkung des Tageslichtes auf die Silberhalogenide

Der Versuch veranschaulicht den Chemismus des fotografischen Prozesses innerhalb der Schicht.

- a) *Reagenzglas*
Natriumchloridlösung, Silbernitratlösung (verd.)
b) *Reagenzglas, Trichter, Filtrierpapier, Uhrglasschale*
Natriumchloridlösung, Silbernitratlösung

Durchführung a: Man füllt ein Reagenzglas mit etwa 5 ml Natriumchloridlösung und versetzt diese mit einigen Tropfen verdünnter Silbernitratlösung.

Ergebnis: Es entsteht eine dicke Fällung von Silberchlorid.

Weiterführung: Man setzt den Niederschlag im Glase direktem Sonnenlicht aus.

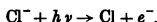
Ergebnis: Auf der Einfallsseite des Sonnenlichtes verfärbt sich der Silberchloridniederschlag bald grau; die Farbe geht über violette Zwischentöne schließlich in Schwarzviolett über. Auf der Schattenseite verfärbt sich der Niederschlag nur sehr langsam und unvollkommen.

Durchführung b: Man stellt, wie bei Durchführung a, einen Silberchloridniederschlag her und filtriert ihn bei zerstreutem Tageslicht ab. Dann überträgt man ihn auf eine Uhrglasschale und setzt diese in direktes Sonnenlicht.

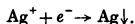
Ergebnis: Die Oberflächenschicht färbt sich bei Lichteinwirkung allmählich violett-schwarz. Kratz man sie ab, so erscheint darunter das unveränderte weiße Silberchlorid. Die weißen Stellen dunkeln während der Beobachtung schnell nach.

Erläuterung: Silberchlorid wird durch Lichteinwirkung zersetzt, wobei sich schwarzes Silber in kolloidaler Verteilung ausscheidet.

Silberchlorid bildet ein Ionengitter. Die Lichtquanten des einfallenden Lichtes werden von den Chlorid-Ionen aufgenommen, die dabei je ein Elektron abspalten und in Chloratome übergehen:



(Dabei ist h das PLANCKsche Wirkungsquantum und ν die Frequenz der absorbierten Strahlung.) Das freigewordene Elektron wandert im Gitter zu einem Silber-Ion und reduziert dieses:



Das entstehende Chlor ($2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$) wird von der Gelatine aufgenommen, während das gebildete Silber kolloidal im Silberchlorid verteilt ist. Während des Entwickelns werden weitere Silber-Ionen reduziert.

128 Die unterschiedlich starke Wirkung der einzelnen Lichtwellenbereiche

7 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Wilaphanpapier (violett, blau, grün gelb, braun, rot)
Natriumchloridlösung, Silbernitratlösung

Durchführung: In sieben Reagenzgläsern erzeugt man Silberchloridniederschläge wie in Versuch 126. Dann werden die einzelnen Gläser mit violetter, blauer, grüner,

gelber, brauner und roter Zellglasfolie umhüllt, während ein Glas zum Vergleich ohne farbige Umhüllung bleibt. Man setzt die Gläser mit den Niederschlägen in ein Reagenzglasgestell und setzt sie längere Zeit (etwa 15 bis 20 Minuten) grellem Sonnenlicht aus.

Ergebnis: Der Niederschlag verfärbt sich in den einzelnen Gläsern verschieden rasch. Am stärksten wirken die kurzwelligsten, am schwächsten die langwelligsten Strahlen auf die Niederschläge ein. Die Einwirkung nimmt also vom Blau über Grün und so weiter bis zum Rot ab.

Das Entwickeln

Die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die Silberhalogenidniederschläge 129

Reagenzgläser

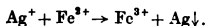
Natriumchloridlösung, Silbernitratlösung, Eisen(II)-chloridlösung (heiß gesättigt)

Durchführung: Man stellt in zwei Reagenzgläsern Silberchloridniederschläge her und entfernt die überstehende Flüssigkeit durch Dekantieren. Niederschlag 1 bleibt im Dunkeln stehen, während Niederschlag 2 grellem Sonnenlicht ausgesetzt wird, bis er schwarzviolett verfärbt ist. Schließlich läßt man auf beide Niederschläge eine heiß gesättigte Lösung von Eisen(II)-chlorid längere Zeit einwirken.

Ergebnis: In Glas 1 (unbelichtetes Silberchlorid) tritt keine sichtbare Reaktion ein. In Glas 2 (belichtetes Silberchlorid) scheidet sich schwarzes Silber auf dem Boden des Glases ab.

Erläuterung: Das Eisen(II)-salz wirkt als Entwickler (d. h. reduzierend) nur auf die Teile des Silberchlorid-Niederschlags ein, die belichtet worden sind. Nur in der Umgebung der beim Belichten gebildeten kleinen Silberkörner kann der Entwickler angreifen (da als Entwickler allgemein nur schwache Reduktionsmittel verwendet werden).

Gleichung des Entwicklungsprozesses:



Das Ansetzen eines fotografischen Entwicklers 130

Englischflasche (1000 ml) mit Gummistopfen, Erlenmeyerkolben, Trichter, Filtrierpapier

4-Methylamino-1-hydroxybenzol (Metol, krist.), Natriumsulfit (wasserfrei), 1,4-Dihydroxybenzol (krist., Hydrochinon), Natriumkarbonat (wasserfrei), Kaliumbromid (krist.), destilliertes Wasser

Durchführung: Man löst folgende Chemikalien nacheinander in der angegebenen Reihenfolge in destilliertem Wasser auf:

4-Methylamino-1-hydroxybenzol (Metol)	7 g
Natriumsulfit, wasserfrei	75 g
1,4-Dihydroxybenzol, krist. (Hydrochinon)	7 g
Natriumkarbonat, wasserfrei	50 g
Kaliumbromid, krist.	1 g

Wichtig! Der vorhergehende Chemikalienzusatz muß vollständig gelöst sein, ehe der folgende zugefügt wird. Den Lösungsvorgang kann man durch Schütteln in einem Kölbchen stark beschleunigen; das Lösen wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach dem Lösen filtriert man die Gesamtlöslichkeit in eine Enghalsflasche und füllt diese mit destilliertem Wasser auf 1000 ml auf. Man verschließt die Flasche mit einem luftdichten Gummistopfen. In gut verschlossener Flasche hält sich die Lösung längere Zeit.

Bei Gebrauch wird ein Teil Entwickler mit zwei Teilen destilliertem Wasser verdünnt.

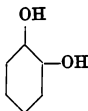
Erläuterung: Fotografische Entwickler bestehen aus

- a) einem oder mehreren organischen Reduktionsmitteln,
- b) einem Alkalizusatz,
- c) Natriumsulfit,
- d) Kaliumbromid.

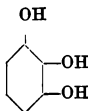
Als Entwickler dienen Benzolabkömmlinge, die mehrere Hydroxyl- oder Amino- gruppen in o-(1,2-) oder p-(1,4-)Stellung oder wenigstens je eine dieser beiden Gruppen zugleich besitzen. Substitutionen in den Hydroxyl- und Aminogruppen vernichten dann das Reduktionsvermögen, wenn hierdurch die Oxydationsmöglichkeit zu chinoiden Verbindungen aufgehoben wird. In der Praxis verwendet man vor allem 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon), das unter den Dihydroxybenzolen das stärkste Reduktionsvermögen besitzt, außerdem 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin), 1,2,3-Trihydroxybenzol (Pyrogallol), 4-Amino-1-hydroxybenzol, 4-Methylamino-1-hydroxybenzol (Metol) und andere.



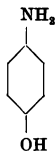
1,4-Dihydroxy-
benzol
(Hydrochinon)



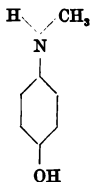
1,2-Dihydroxy-
benzol (Brenz-
katechin)



1,2,3-Trihydroxy-
benzol
(Pyrogallol)

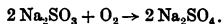


4-Amino-
1-hydroxy-
benzol



4-Methyl-
amino-1-hydroxy-
benzol

Hydrochin, Metol und andere werden erst durch Alkalizusatz (Natriumkarbonat, Kaliumkarbonat) zu Entwicklern. Da Alkalizusatz die Oxydierbarkeit des Entwicklers stark erhöht, wird die zu erwartende Braunfärbung durch vorherigen Zusatz eines Konservierungsmittels verhindert. Als solches dient Natriumsulfit, das den in der Flasche vorhandenen Sauerstoff der Luft chemisch bindet und hierbei in Sulfat übergeht:



Zugesetztes Kaliumbromid verzögert die Entwicklung, so daß diese besser und sorgfältiger überwacht werden kann.

Hieraus ergeben sich folgende allgemeine Regeln beim Ansetzen von Entwicklern :

1. Jeder Chemikalienzusatz muß vollkommen gelöst sein, ehe weitere Chemikalien zugefügt werden.
2. Erst muß das Konservierungsmittel gelöst werden, ehe der Alkalizusatz gegeben werden kann, der den Entwickler leichter oxydierbar macht.
3. Das Lösen muß bei Raumtemperatur durchgeführt werden, da mit steigender Temperatur die Oxydierbarkeit steigt (Braunfärbung).
4. Größere Entwicklungsmengen werden zur Erhöhung der Haltbarkeit in getrennten Vorratslösungen angesetzt (Versuch 130).

Ansetzen eines Entwicklers in drei getrennten Vorratslösungen 131

Das Ansetzen in getrennten Vorratslösungen bezweckt Erhöhung der Haltbarkeit. Hierbei ist es wichtig, die alkalischen Komponenten von den Entwicklersubstanzen zu trennen und jeden einzelnen Entwickler durch Sulfitzusatz haltbar zu machen. Man löst unter Beachtung der in Versuch 130 entwickelten Regeln die Chemikalien nacheinander.

3 Glasflaschen (250 ml)

4-Methylamino-1-hydroxybenzol (krist., Metol), 1,4-Dihydroxybenzol (krist., Hydrochinon), Natriumsulfit (wasserfrei), Kaliumkarbonat, Kaliumbromid, destilliertes Wasser

a) Vorratslösung 1 :

7 g 4-Methylamino-1-hydroxybenzol (Metol) und 45 g Natriumsulfit, aufgelöst in destilliertem Wasser zu 250 ml,

b) Vorratslösung 2 :

9 g 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon) und 30 g Natriumsulfit, aufgelöst in destilliertem Wasser zu 250 ml,

c) Vorratslösung 3 :

50 g Kaliumkarbonat und 1 g Kaliumbromid aufgelöst in destilliertem Wasser zu 250 ml.

Erläuterung: Beim Gebrauch werden gleiche Teile der drei Lösungen vermischt und die drei Teile Mischung mit acht Teilen destilliertem Wasser verdünnt. Kaliumkarbonat kann auch durch Natriumkarbonat ersetzt werden. Die drei Vorratslösungen halten sich sehr lange unverändert. Der Wert dieses Ansetzens in drei Vorratslösungen wird noch dadurch erhöht, daß durch Variieren der Menge der einzelnen Lösungen bei der Herstellung des Entwicklers der Entwicklungsprozeß individuell und zweckmäßig beeinflußt und abgewandelt werden kann; denn die einzelnen Entwickler wirken sehr verschieden. 4-Methylamino-1-hydroxybenzol ist ein typischer Oberflächenentwickler. Das Bild erscheint sehr rasch, gewinnt aber nur langsam an Dichte; es ist wenig kontrastreich. 1,4-Dihydroxybenzol spricht weniger rasch an und entwickelt kontrastreicher und härter als 4-Methylamino-1-hydroxybenzol. Das Bild erscheint langsam und nimmt dann stetig und schnell an Dichte zu.

132 Die Entwickler sind Reduktionsmittel

Uhrglasschale
Metatyl-Entwickler (Metol und Hydrochinon)

Durchführung: Man läßt 5 bis 10 ml Metatyl-Entwickler in einer Uhrglasschale an offener Luft stehen.

Ergebnis: Bereits innerhalb einiger Stunden färbt sich die Entwicklungsflüssigkeit braun.

Erläuterung: Entwickler wirken reduzierend, wobei sie selbst oxydiert werden. Sie werden auch durch den Sauerstoff der Luft unter Braunfärbung oxydiert. Daher färben sich die Entwicklerflüssigkeiten nach längerem Stehen in verschlossener Flasche dunkelbraun und verlieren hierbei ihre reduzierenden Eigenschaften. Entwicklerflaschen müssen deshalb luftdicht verschlossen und immer möglichst gefüllt sein; überflüssiger Luftraum wird durch Zugabe von Glasperlen vermindert.

133 Lichtwirkung und Entwicklerwirkung

Reagenzgläser
Kaliumbromidlösung, Silbernitratlösung, Metatyl-Entwickler (Metol und Hydrochinon)

Durchführung: In zwei Reagenzgläsern erzeugt man einen Bromsilberniederschlag. Zu dem Niederschlag in Glas 1 gibt man sofort Metatyl-Entwickler, während Glas 2 in Sonnenlicht gestellt wird.

Ergebnis: Der Niederschlag in Glas 1 wird langsam grau und schließlich nach einigen Minuten tiefschwarz. In Glas 2 wird der Niederschlag allmählich auch ohne Entwicklerzusatz dunkel.

Erläuterung: In Glas 1 hat das kurz einwirkende diffuse Tageslicht die Spaltung der Silberbromidmoleküle nur vorbereitet und geringe Mengen von kolloidal verteiltem Silber entstehen lassen, die noch nicht wahrnehmbar sind. Der Entwickler beschleunigt und vollendet die eingeleitete Spaltung, so daß metallisches Silber in feinsten Verteilung ausfällt, das schwarz aussieht. Da belichtetes Silberbromid („Fotobromid“) von Entwicklern sehr viel rascher zu metallischem Silber reduziert wird als unbelichtetes, zeigt sich anfangs die Reduktionswirkung nur an den vom Licht getroffenen Stellen. Das kolloidal verteilte Silber wirkt katalytisch beschleunigend, wodurch die Reaktion auf die Nachbarmoleküle übergreift. Daher muß die Entwicklung einer Aufnahme in dem Augenblick unterbrochen werden, in dem alles durch Licht beeinflusste Silberbromid reduziert ist, damit das vom Licht nicht getroffene Silberbromid nicht auch reduziert und in metallisches Silber verwandelt wird. Dadurch würden alle Konturen und Kontrastwirkungen auf einer fotografischen Aufnahme verlorengehen. Wir erhielten schließlich ein vollkommen schwarzes Bild. In Glas 2 bewirkt das im Übermaß einwirkende Licht allmählich die Spaltung aller Silberbromidteilchen. Daher muß beim Fotografieren die Belichtung genau dosiert werden. Dauert die Lichteinwirkung zu lange, so zeigt das fotografische Aufnahmematerial nach dem Entwickeln ein verschleiertes Bild.

Vorbereitende Arbeiten

*Becherglas (250 ml), Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Silbernitrat (krist.), Ammoniaklösung (2n), Tanninlösung, destilliertes Wasser*

Durchführung

*Reagenzgläser, Pipette
Silbernitratlösung, Gelatinelösung (0,5%ig), Kaliumbromidlösung (0,1 n), kolloidale Silberlösung, Metatyl-Entwickler (Metol und Hydrochinon)*

Vorbereitende Arbeiten (Herstellung einer kolloidalen Silberlösung): Man löst 1 g Silbernitrat in 100 ml destilliertem Wasser und fügt so viel Ammoniaklösung hinzu, daß sich der eben entstandene Niederschlag gerade wieder löst. Dann gibt man einige Tropfen einer schwachen Tanninlösung zu und erhitzt zum Schluß die Lösung. Sie erscheint durch kolloidal verteiltes Silber gelb bis braun gefärbt.

Durchführung: In zwei Reagenzgläsern werden opaleszierende Silberbromidniederschläge in Gelatine erzeugt (Versuch 125). Glas 1 wird im Dunkeln aufbewahrt, Glas 2 durch Sonnenlicht oder Magnesiumlicht (Blitzlicht) belichtet. Dann gibt man zu beiden Proben eine stark verdünnte Lösung von Metatyl-Entwickler.

Ergebnis: Der belichtete Niederschlag in Glas 2 wird sofort geschwärzt; der nicht-belichtete Niederschlag in Glas 1 bleibt unverändert.

Weiterführung: Man fügt zu dem unbelichteten Niederschlag in Glas 1 einige Tropfen einer kolloidalen Silberlösung zu.

Ergebnis: Sofort tritt eine Schwärzung des Niederschlages ein, da das kolloid verteilte Silber die normalerweise unmeßbar langsam ablaufende Reduktion katalytisch beschleunigt.

Das Fixieren

Ansetzen eines Fixierbades 135

*Enghalsflasche (1000 ml), Becherglas, Trichter, Filtrierpapier
Natriumthiosulfat (krist.), Natriumsulfit (wasserfrei), Kaliumdisulfit, blaues Lackmuspapier, destilliertes Wasser*

Durchführung: In destilliertem Wasser werden nacheinander gelöst:

- 250 g Natriumthiosulfat, krist.,
- 10 g Natriumsulfit, wasserfrei, und
- 25 g Kaliumdisulfit $K_2S_2O_8$.

Dann filtriert man die Lösung in eine Enghalsflasche und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 1000 ml.

Erläuterung: Dieses „saure“ Fixierbad zeigt saure Reaktion (Lackmus!). Es unterbricht sofort die Entwicklung in der fotografischen Schicht, da diese nur bei basischer Reaktion erfolgt. Um die Wirkung des Fixierbades nicht zu schwächen, wird die fotografische Schicht vor dem Fixieren kurz in Wasser abgespült, damit vorhandene Reste des alkalischen Entwicklers aus der Schicht entfernt werden. Die im Fixierbad durch Lösen des unzersetzten Silberbromids entstehenden löslichen Thiosulfato-

argentat-Ionen werden beim nachfolgenden Wässern aus der Schicht entfernt. Hierdurch wird die Schicht lichtbeständig.

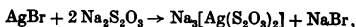
136 Die Wirkung des Natriumthiosulfats

Reagenzgläser

Kaliumbromidlösung, Silbernitratlösung, Natriumthiosulfatlösung

Durchführung: Kaliumbromidlösung wird mit Silbernitratlösung versetzt. Es bildet sich ein dicker Silberbromidniederschlag. Dieser wird auf zwei Reagenzgläser verteilt. Glas 1 bewahrt man im Dunkeln auf. Den Niederschlag in Glas 2 setzt man einseitig dem Sonnenlicht aus (ans Fenster stellen!). Hierbei läuft der Niederschlag an der Sonnenseite dunkelviolet an, während er an der Schattenseite unverändert gelblich bleibt. Nun gibt man in beide Gläser Natriumthiosulfatlösung, die in Glas 2 vorsichtig zugesetzt wird.

Ergebnis 1: Der Niederschlag wird sofort aufgelöst:



Natrium-dithio-
sulfatoargentat



Natrium-trithio-
sulfatoargentat

Ergebnis 2: Auf der Schattenseite löst sich der weiße Niederschlag fast augenblicklich; auf der Sonnenseite bleibt das schwarze, metallische Silber unverändert.

Erläuterung: Das Fixieren von Platten und Filmen ist abgeschlossen, wenn auf der Rückseite keine weißen Flecke mehr zu sehen sind, das heißt, wenn alles unzersetzte Silberbromid herausgelöst ist.

137 Nachweis der gelösten Silbersalze im gebrauchten Fixierbad

Becherglas

Kupferblech, Zinkblech, gebrauchtes Fixierbad

Durchführung: Man taucht ein Kupferblech in eine gebrauchte Fixiersalzlösung.

Ergebnis: Es überzieht sich mit einer Silberschicht.

Erläuterung: Das Silber als das edlere Metall hat eine geringere Lösungstendenz als das Kupfer.

Bemerkung: Auch durch Eintauchen eines Zinkbleches kann das Silber aus alten Fixierbädern abgeschieden werden.

138 Die Wirkung des Wässerns

Becherglas

Natriumthiosulfatlösung, Schwefelsäure (verd.), Kaliumpermanganatlösung

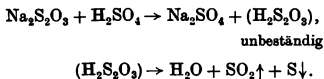
Durchführung: Man säuert eine Natriumthiosulfatlösung mit einer verdünnten starken Säure, beispielsweise Schwefelsäure, an.

Ergebnis: In der Lösung zeigt sich bereits nach kurzer Zeit eine gelblichweiße Trübung.

Erläuterung: Durch das Wässern müssen die Chemikalien des Fixierbades aus der Schicht entfernt werden.

Das Fixierbad muß angesäuert sein, damit es die Entwicklung sofort unterbricht.

Nun zerfällt das angesäuerte Thiosulfat aber unter Schwefelabscheidung:



Wenn die Chemikalien des Fixierbades nicht durch Wässern sorgfältig aus der Schicht entfernt werden, vergilbt die Schicht allmählich durch Bildung von Silbersulfid. Ein sechsmaliger Wasserwechsel von je 5 Minuten wird im allgemeinen als genügend angesehen, doch ist es besser, noch etwas länger zu wässern. Man Sorge dafür, daß sich hierbei keine schwere Bodenschicht von Thiosulfatlösung bildet, in der die Kopien liegen. Am günstigsten wirkt das Wässern in fließendem Wasser.

Ob genügend gewässert worden ist, kann man prüfen, indem man die Bilder aus dem Wasser herausnimmt und diesem einige Tropfen Kaliumpermanganatlösung zusetzt. Wird das Permanganat entfärbt, so muß das Wässern unbedingt noch fortgesetzt werden.

Herstellung einer fotografischen Kopie 139

Dunkelkammer, rote und gelbe Dunkelkammerbeleuchtung, fotografisches Papier, Kopierrahmen, fotografisches Negativ, 3 Entwicklerschalen, 2 Holz- oder Kunststoffklammern, elektrische Lampe mit Schalter

Entwickler, Fixierbad, Äthansäure (Essigsäure), destilliertes Wasser

Vorbereitende Arbeiten: Man füllt die Entwicklerschalen

1. mit Metatyl-Entwickler (Versuch 130),
2. mit destilliertem Wasser, dem eine geringe Menge Äthansäure zugesetzt wird,
3. mit Fixierbad (Versuch 135).

Durchführung: In der Dunkelkammer legt man in das Fenster des geöffneten Kopierrahmens ein nicht zu stark gedecktes fotografisches Negativ mit der matten Schichtseite nach oben und deckt darüber, Schicht auf Schicht, bei roter Beleuchtung ein Stück fotografisches Papier (hergestellt in Versuch 126). Dann wird der Rahmen geschlossen und das Papier durch das Negativ mit einer künstlichen Lichtquelle beleuchtet. Danach schiebt man das Papier bei roter Dunkelkammerbeleuchtung sorgfältig in die Entwicklerschale 1, so daß es gleichmäßig von der Entwicklerflüssigkeit überdeckt wird. Unter dauerndem Bewegen der Schale wird der Entwicklungsvorgang bei Dunkelkammerbeleuchtung verfolgt bis die Kopie genügend gedeckt ist. Dann nimmt man sie mit der Klammer heraus, wässert sie in der Schale 2, in der die Entwicklung durch den Säurezusatz sofort unterbrochen wird, und überträgt sie in das Fixierbad 3, in dem die Kopie unter öfterem Bewegen etwa 15 Minuten verbleibt.

Anschließend wird sie gut abgespült und unter häufigem Wasserwechsel zwei Stunden (oder unter fließendem Wasser eine halbe Stunde) gewässert und schließlich getrocknet.

Bemerkungen:

- *a) An Stelle der selbsthergestellten fotografischen Papiere kann man auch Kontaktpapiere oder Bromsilber-Vergrößerungspapiere verwenden. Die ersteren sind leichter zu verarbeiten; sie können bei gelbem Dunkelkammerlicht eingelegt werden; ihre Belichtung ist leichter zu überwachen, weil sie weniger lichtempfindlich sind. Die Entwicklung erfolgt ebenfalls bei gelbem Dunkelkammerlicht. Die lichtempfindlicheren Bromsilberpapiere müssen bei Rotlicht verarbeitet werden, man darf sie nur sehr kurz belichten.
- b) Die Belichtungszeit richtet sich nach der Tönung des Negativs. Um Mißerfolge zu vermeiden, belichtet man erst einen etwa 1 bis 2 cm breiten Probestreifen und entwickelt ihn. Das Bild muß im Entwickler allmählich sichtbar werden. Bei zu starker Belichtung verschleiert die Kopie (wird vollkommen schwarz), bei zu schwacher vergilbt sie, ohne daß das Bild völlige Kraft erhält. Am besten belichtet man anfangs drei Probestreifen, deren Belichtungszeiten sich wie 1 : 4 : 8 verhalten; auf diese Weise erhält man am schnellsten sichere Anhaltspunkte für die erforderliche Belichtungszeit.
- c) Beim Entwickeln schiebt man das belichtete Papier mit einer Schmalseite gleichmäßig in die Flüssigkeit und reibt am besten mit dem Finger leicht über die Schicht, um anhaftende Luftbläschen zu beseitigen. Sie würden störende weiße Flecke ergeben. Wenn die Belichtungszeit zu lang war, erscheint das Bild beim Entwickeln zu schnell; dadurch entstehen mißfarbene, kraftlose Kopien, und die Entwicklung kann nicht genügend sorgfältig überwacht werden.
- d) Die Kopien müssen gründlich ausfixiert werden, wenn sie haltbar sein sollen. Sonst zeigen sich später gelbe Flecke. Hat man in das Fixierbad gefaßt, so muß man die Hände gründlich waschen, ehe man wieder mit dem Entwickler in Berührung kommt. Beim Übertragen von Fixierbadresten in den Entwickler entstehen dunkelgelbe bis braune Flecke auf den Kopien.
- e) Durch Einschieben des Säurebades zwischen Entwickeln und Fixieren werden die in der Schicht haftenden Entwicklerreste unwirksam gemacht. Die Entwicklung wird sofort unterbrochen, so daß die Bilder nicht weiter nachdunkeln; außerdem wird das Fixierbad nicht mit Entwickler verunreinigt; er würde es schließlich unwirksam machen.

Gold

140 Prüfung von Goldlegierungen

Glasstab

Goldschmuck, schwarzer Kieselstein, Salpetersäure (konz.)

Durchführung: Man zieht mit einem goldenen Schmuckgegenstand Striche auf einem Stück schwarzen Kieselstein (Schleifstein) und betupft die Metallstriche

mit konzentrierter Salpetersäure. (Vorsicht! Nicht an die Hände und die Kleidung bringen!)



Ergebnis: Salpetersäure löst Kupfer, Silber und andere Metalle, nicht aber Gold und Platin.

Erläuterung: Je weniger von den Strichen übrigbleibt, desto größer war der Gehalt an Kupfer oder Silber in der Legierung. Reines Gold wird von der Säure nicht angegriffen. Salpetersäure wird aus diesem Grund als Scheidewasser bezeichnet. Die verschiedene Lösungswirkung der Säure auf die Metallstriche ermöglicht eine grobe Schätzung des Goldgehaltes.

Gold reagiert mit Schwefelwasserstoff 141

Blattgold, Schwefelwasserstoffwasser

Durchführung: Man hält einen goldenen Gegenstand oder wenig Blattgold in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre und erhitzt.

Ergebnis: Das Metall überzieht sich mit einer dunklen Schicht von Goldsulfid Au_2S_3 .

Gold löst sich in Königswasser 142

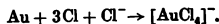
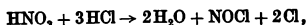
Reagenzgläser

Salzsäure (konz.), Salpetersäure (konz.), Blattgold

Durchführung: Man löst wenig Blattgold in einem frisch bereiteten Gemisch von 3 Raumteilen konzentrierter Salzsäure und einem Raumteil konzentrierter Salpetersäure („Königswasser“).

Ergebnis: Das Gold wird gelöst.

Erläuterung: Gold ist eines der edelsten Metalle. Es löst sich nicht in konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure. Im Königswasser ist Chlor in statu nascendi vorhanden. Unter diesen Bedingungen löst sich Gold wie folgt unter Bildung des Tetrachloraurat(III)-Komplexes:



Reduktion von Gold(III)-Ionen zu elementarem Gold (CASSIUSscher Goldpurpur) 143

Reagenzglas

Goldsalzlösung, Zinn(IV)-chloridlösung

Durchführung: Man versetzt die sehr stark verdünnte Lösung von Versuch 142 mit Zinn(IV)-chloridlösung.

Ergebnis: Es entsteht eine purpurrote kolloide Lösung (CASSIUSscher Goldpurpur).

Erläuterung: Bei der Reaktion entstehen kolloides Gold und ebenfalls kolloides Zinn(IV)-oxidhydrat, das durch Hydrolyse des zunächst vorliegenden Zinn(IV)-chlorids gebildet wird. Diese beiden Teilchenarten ziehen einander an und verursachen die intensiv rote Färbung, wobei das Zinn(IV)-oxidhydrat als Schutzkolloid fungiert.

Zink, Kadmium, Quecksilber

Zink

Darstellung von Zink

144 Elektrolytische Darstellung von Zink

Technologisch wichtiger Prozeß

Becherglas (250 ml), Aluminiumblech (3 cm bis 4 cm breit), Elektrodenkohle, 2 Klemmen, Stromzuleitungen, einfach durchbohrter Stopfen, Stellwiderstand, Strommeßgerät (0,5 bis 5 A), Gleichstromquelle, Draht
Zinksulfatlösung (10% ig)

Vorbereitende Arbeiten: Als Elektrolysegefäß dient ein Becherglas von etwa 250 ml Fassungsvermögen und etwa 5 cm lichter Weite. Einen Aluminiumblechstreifen von 3 bis 4 cm Breite, der als Katode verwendet wird, biegt man S-förmig, so daß er mit der Krümmung auf den Rand des Becherglases gehängt werden kann, wie Abbildung 55a zeigt. Er hängt dann an der Wand des Glases bis zum

Boden des Gefäßes herab und wird am oberen Ende mit einer Krokodilklemme und einer Stromzuleitung versehen. Als Anode dient ein Kohlenstab, der in einen Stopfen eingesetzt ist. Der Stopfen wird mit einer Drahtschlinge am entgegengesetzten Rand des Becherglases befestigt.

Durchführung: Man füllt das Elektrolysegefäß mit 10%iger Zinksulfatlösung und verbindet die Elektroden unter Zwischenschaltung eines Strommeßgerätes und eines Stellwiderstandes mit einer Gleichstromquelle von 10 V (siehe Schalt-skizze Abb. 55b) bei einer Stromstärke von $1,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Ergebnis: Auf der Innenfläche der Katode (der der Anode zugekehrten Fläche) setzen sich Zinkkristalle ab, die allmählich zu Zinkbäumchen auswachsen und sich in den Elektrolyten erstrecken. Ehe die Zinkbäumchen in ihrem ständigen Wachstum die Anode berühren, wird der Strom unterbrochen, und die Zinkbäumchen werden aus der Flüssigkeit herausgenommen.

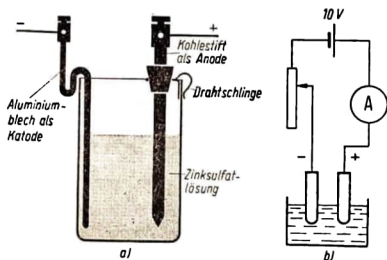
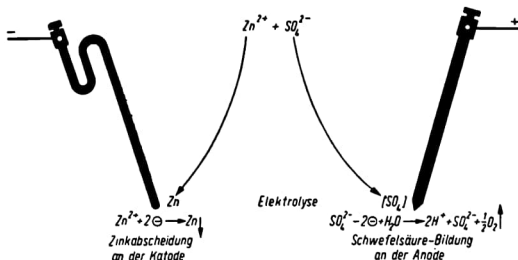


Abb. 55 Elektrolytische Zinkdarstellung
 a) Versuchsanordnung b) Schaltbild

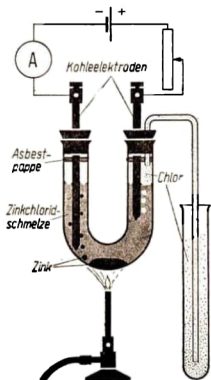
Abb. 56
Elektrolytische
Zinkdarstellung
(schematisch)



Erläuterung: Da die Lösung während der Elektrolyse durch die Schwefelsäurebildung an der Anode sauer wird (in der Praxis geht man sogar von einer sauren Lösung aus), müßte sich an der Kathode Wasserstoff abscheiden (Abb. 56). Die Zinkabscheidung wird nur dadurch möglich, daß Wasserstoff bei der katodischen Abscheidung an Zink eine große Überspannung hat.

Schmelzflußelektrolyse mit Zinkchlorid zur Darstellung von Zink 145

*Stativ, U-Rohr aus schwerschmelzbarem Glas, einfach durchbohrte Stopfen, doppelt durchbohrter Stopfen, Asbestpappe, 2 Kohlenelektroden, 2 Klemmen, 2 Bananenstecker, Gasableitungsrohr, Reagenzglas, 2 Bunsenbrenner, Abdampfschale, Dreifuß, Tondreieck, Vorschaltwiderstand, Strommeßgerät, Gleichstromquelle, Stromzuleitungen
Zinkchlorid, Salzsäure (konz.)*



Vorbereitende Arbeiten: Ein schwerschmelzbares U-Rohr (Durchmesser 1,5 bis 2 cm, Schenkellänge 15 bis 20 cm) wird an einer Seite mit einem Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung eine Kohlenelektrode geführt ist und der nach unten durch Aufkleben einer durchbohrten Scheibe aus Asbestpappe vor dem Verkohlen geschützt ist (Abb. 57). Den zweiten Schenkel verschließt man mit einem doppelt durchbohrten und ebenfalls durch Asbestpappe geschützten Stopfen, der eine Kohlenelektrode und in der zweiten Bohrung ein Gasableitungsrohr trägt. Dieses beginnt im obersten Ende des Schenkels und endet am Grund eines Reagenzglases, das als Vorlage dient. Die als Kathode geschaltete Elektrode im ersten Schenkel reicht fast bis zum Boden des U-Rohres, die Anodenkohle hingegen nur bis zu $\frac{2}{3}$ Tiefe. An beiden Elektroden werden Klemmen be-

Abb. 57 Schmelzflußelektrolyse von Zinkchlorid

festigt, die je eine Stromzuleitung mit Bananenstecker tragen. Man spannt das U-Rohr an ein Stativ und erhitzt es mit einem daruntergesetzten Brenner erst allmählich, dann ziemlich stark.

Durchführung: Inzwischen wird in einer Abdampfschale Zinkchlorid in konzentrierter Salzsäure gelöst und anschließend unter dem Abzuge eingedampft und zum Schmelzen (Smt. 318 °C) erhitzt; Wasser- und Salzsäure entweichen hierbei dampfförmig. Dann gießt man die Zinkchloridschmelze in das zur Schmelzflußelektrolyse vorbereitete und gut vorgewärmte U-Rohr. Nun wird der Stromkreis geschlossen, indem man die Elektroden unter Zwischenschalten eines Vorschaltwiderstandes und eines Strommeßgerätes mit der Gleichstromquelle verbindet und die Stromstärke auf 6 bis 10 A reguliert. Während der Elektrolyse erhitzt man das U-Rohr weiterhin mit der Bunsenflamme.

Ergebnis: An der Anode bildet sich Chlor und strömt in die Vorlage über; wegen seiner großen Dichte füllt es diese vom Grunde auf. An der Katode scheidet sich Zink ab.

Nachweis von Zink

146 Fällung von Zink-Ionen durch Alkalimetallhydroxide

Reagenzglas, Bunsenbrenner

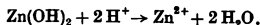
Zinksalzfällung¹, Kali- oder Natronlauge

Durchführung: Zinksalzlösung wird tropfenweise mit Natronlauge oder Kalilauge versetzt.

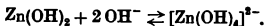
Ergebnis: Es bildet sich weißes, gallertartiges Zinkhydroxid, das im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist.

Erläuterung:
$$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow.$$

Zinkhydroxid ist amphoter; es reagiert sowohl mit Säuren wie mit Basen. Bei der Reaktion mit Säure bilden sich Zinksalze:



Mit überschüssigem Fällungsmittel (allgemein Laugen) entstehen Zinkate:



Die Reaktion ist umkehrbar. Löst man nur einen Teil des Niederschlags, filtriert von nicht aufgelöstem Hydroxid und erwärmt dann das Filtrat, so fällt Zinkhydroxid wieder aus.

147 Fällung von Zink-Ionen durch Ammoniak

Reagenzglas

Zinksalzlösung¹, Ammoniaklösung

¹ Zweckmäßig ist eine Lösung, die 7 g Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) in 500 ml Lösung enthält.

Durchführung: Zinksalzlösung wird tropfenweise mit Ammoniaklösung versetzt.

Ergebnis: Ammoniak fällt aus neutralen, ammoniumsalzfreien Zinksalzlösungen weißes Zinkhydroxid, das im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist.

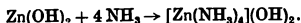
Erläuterung:
$$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2 \text{NH}_4^+$$

Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen entstehen zu wenig Hydroxid-Ionen, um Zinkhydroxid auszufällen, da in diesem Falle die Dissoziation des Ammoniaks sehr gering ist. Dafür gilt die Gleichung:

$$K (= \text{Dissoziationskonstante}) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

Erhöht man durch Zugabe von völlig dissoziierten Ammonium-Salzen die Ammonium-Ionenkonzentration in der Lösung, so muß – da K konstant ist – die Hydroxid-Ionenkonzentration sinken; sie wird so gering, daß die Fällung von Zinkhydroxid unterbleibt. Da bei der Fällung von Zink(II)-salzen mit Ammoniak auch Ammoniumsalze entstehen (siehe Gleichung!), wird die fällende Wirkung auf Grund obiger Tatsache abgeschwächt, so daß die Fällung von Zink als Hydroxid durch Ammoniak unvollständig bleibt.

Im Überschuß von Ammoniak löst sich Zinkhydroxid unter Bildung des komplexen Tetramminzinkhydroxid:



Fällung von Zink-Ionen durch Alkalimetallkarbonate 148

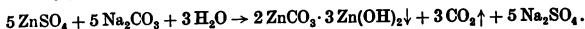
Reagenzglas

Zinksulfatlösung¹, Natriumkarbonatlösung oder Kaliumkarbonatlösung

Durchführung: Man versetzt Zinksalzlösung mit Natrium- oder Kaliumkarbonatlösung.

Ergebnis: Es werden weiße basische Karbonate wechselnder Zusammensetzung ausgefällt.

Erläuterung (zum Beispiel):



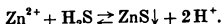
Fällung von Zink-Ionen durch Schwefelwasserstoff 149

Reagenzglas, Schwefelwasserstoffentwickler

Zinksulfatlösung¹, Ammonium- oder Natriumäthanat (-acetat)

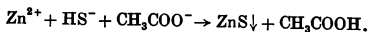
Durchführung: Man leitet in eine Zinksalzlösung, die mit Ammonium- oder Natriumäthanat versetzt ist, Schwefelwasserstoff ein.

Ergebnis: Aus schwach äthansaurer (essigsaurer) Lösung oder aus neutraler Zinksalzlösung wird weißes Zinksulfid gefällt:



¹ Siehe Fußnote Seite 140.

Erläuterung: Nach der Gleichung entstehen gleichzeitig Wasserstoff-Ionen. Es bildet sich also eine anorganische Säure, die Zinksulfid auflöst; daher ist die Fällung aus neutraler oder anorganisch-saurer Lösung stets unvollständig. Nur in Äthansäure (Essigsäure) ist Zinksulfid unlöslich. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine neutrale Zinksalzlösung wird die Fällung nur dann vollständig, wenn durch Zusetzen von Alkalimetalläthanat die entstehende anorganische Säure abgepuffert wird; es bildet sich dann Äthansäure:



150 Nachweis fester Zinkverbindungen durch die Lötrohrprobe

Lötrohr, Holzkohle, Glasstab

Feste Zinkverbindungen, Kobaltnitratlösung (0,1%ig), Natriumkarbonat

Durchführung: Feste Zinkverbindungen werden mit Natriumkarbonat vermischt und auf der Kohle vor dem Lötrohr in reduzierender Flamme erhitzt.

Ergebnis: Wegen der leichten Flüchtigkeit und der ausgeprägten Oxydierbarkeit des Zinks bildet sich kein Metallkorn, sondern ein Beschlag von Zinkoxid, der in der Hitze gelb, in der Kälte weiß aussieht.

Befeuchtet man den gelben Beschlag mit einem Tropfen sehr verdünnter Kobaltnitratlösung (höchstens 0,1%ig) und glüht ihn wieder, so nimmt er eine grüne Farbe an (RINMANS Grün).

Eigenschaften des Zinks

151 Sprödigkeit und Dehnbarkeit des Zinks

a) Amboß, Hammer

Zinkstange, Zinkblech

b) Amboß, Hammer, Bunsenbrenner, Dreifuß, größeres Gefäß, Tiegelzange

Zinkstange, Kochsalzlösung (konz.)

c) Amboß, Hammer, Bunsenbrenner, Dreifuß, Eisenschale, Tiegelzange

Zinkstange

Durchführung a (Sprödigkeit in der Kälte): Man versucht, Zinkblech zu brechen oder man bearbeitet eine Zinkstange mit dem Hammer auf dem Amboß.

Durchführung b: Man erwärmt eine Zinkstange vorsichtig in der Brennerflamme oder durch Einlegen in eine konzentrierte Kochsalzlösung, die man zum Sieden erhitzt. Dann bearbeitet man die noch warme Stange auf einem vorgewärmten Amboß mit dem Hammer.

Durchführung c: Man legt eine Zinkstange auf eine Eisenschale, die man auf einen Dreifuß stellt und erhitzt, bis die überstehenden Enden zu schmelzen beginnen. Dann bearbeitet man die erhitzte Stange auf dem gut vorgewärmten Amboß.

Ergebnis: Bei Durchführung a bricht das Zinkblech, und die Zinkstange zerfällt in Stücke. Bei Durchführung b hingegen gelingt es, die Stange zu Blech auszuschlagen.

Bei Durchführung c zerfällt die Stange in Stücke beziehungsweise beim Erreichen einer bestimmten Temperatur in Pulver.

Erläuterung: Zink ist bei gewöhnlicher Raumtemperatur ziemlich spröde. Zwischen 100 °C und 150 °C wird es weich und dehnbar; man kann es zu Draht ausziehen oder zu Blech auswalzen. Oberhalb 200 °C wird es sehr spröde. Die Schmelztemperatur liegt bei 419,4 °C.

Verbrennen von Zink 152

- a) Bunsenbrenner, Tiegelzange oder gekniffter Papierstreifen
Zinkwolle (bzw. Zinkpulver)
b) Schwerschmelzbares Reagenzglas, Reagenzglashalter, Sauerstoffentwickler, Wattebausch, Bunsenbrenner
Zinkpulver

Durchführung a (Abbrennen von Zinkwolle): Mit der Tiegelzange hält man einen Bausch Zinkwolle in die Brennerflamme, oder man bläst von einem geknifften Papierstreifen Zinkstaub in die Flamme.

Ergebnis: Zink brennt unter lebhafter Flammenerscheinung ab, wobei weißer Rauch von Zinkoxid aufwirbelt.

Bemerkung: Der Versuch läßt sich auch quantitativ durchführen, indem man den Brenner auf eine vorher auf der Waage tarierte Asbestpappe richtet, auf der eine genau gewogene Menge Zinkwolle liegt. Trotz der Rauchverluste zeigt sich beim nachträglichen Wägen der Asbestpappe mit dem Zinkoxid eine deutliche Massenzunahme gegenüber der Ausgangsmasse.

Durchführung b (Abbrennen von Zink in Sauerstoff): Man füllt ein trockenes schwerschmelzbares Reagenzglas durch Luftverdrängung mit Sauerstoff, gibt in das Glas eine geringe Masse (etwa 0,25 g) Zinkpulver und verschließt es mit einem Wattepfropfen. Dann erhitzt man das Glas an der Stelle, an der das Zinkpulver liegt.

Gefahrenhinweis: Vorsicht! Keine größeren Substanzmengen verwenden, da leicht eine sehr heftige Verbrennung erfolgt!



Ergebnis: Unter starker Licht-, Wärme- und Rauchentwicklung verbrennt das Zink.

Zink reduziert Eisen(III)-chloridlösung 153

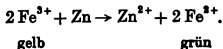
Erlenmeyerkolben (100 ml), Stopfen

Eisen(III)-chloridlösung, Salzsäure (verd.), Zinkstaub

Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben versetzt man etwa 50 ml Eisen(III)-chloridlösung mit Salzsäure und setzt Zinkstaub zu.

Ergebnis: Die Farbe der Salzlösung geht von rotgelb in grün über.

Erläuterung: Eisen(III)-Ionen werden durch Zink zu Eisen(II)-Ionen reduziert:



154 Bildung von Zink- und Messingüberzügen

*Abdampfschale, Bunsenbrenner, Asbestdrahtnetz, Tiegelzange, Dreifuß
Kupferblech, Zinkstaub, Kalilauge (konz.), Salzsäure (verd.)*

Durchführung: Man gießt in eine Porzellanschale konzentrierte Kalilauge, gibt Zinkstaub zu und erhitzt das Gemisch auf einem Dreifuß mit Asbestdrahtnetz. Dann taucht man in die heiße Flüssigkeit ein Kupferblech.

Ergebnis: Das Kupfer überzieht sich, wenn es mit dem Zink in Berührung kommt, augenblicklich mit einer Zinkschicht; es wird verzinkt.

Weiterführung: Man zieht einen Teil des verzinkten Kupferbleches mehrmals langsam durch eine Flamme.

Ergebnis: In der Wärme der Flamme legieren sich Zink und Kupfer zu gelbem Messing.

Weiterführung: Man prüft den gesamten Überzug des Blechstreifens auf seine Löslichkeit in verdünnter Salzsäure.

Ergebnis: Verdünnte Salzsäure löst den Zinküberzug sehr schnell, den Messingüberzug hingegen sehr langsam.

Erläuterung: Der Zinküberzug kommt durch Bildung von galvanischen Elementen folgender Art zustande: Zn/KOH/Cu . In ihnen bildet Kupfer die Anode. Zink ist Katode und sendet Zink-Ionen in die Lösung, die sich an der Kupferanode als metallisches Zink abscheiden. Beim Erhitzen in der Flamme bildet sich durch Zusammenschmelzen der Metalle die Legierung.

155 Aufbau und Wirkungsweise der Taschenlampenbatterie

*Spannungsmessgerät, Stromzuleitungen, Hofmannscher Wasserzersetzungsgenerator, Abdampfschale, verbrauchte Taschenlampenbatterie, Gleichstromquelle
Ammoniumchlorid, Sägespäne, Stärkekleister, Schwefelsäure (verd.)*

Durchführung: Man öffnet vorsichtig eine Taschenlampenbatterie und zerlegt sie in ihre Teile (Abb. 58).

Ergebnis: In der Umhüllung der Taschenlampenbatterie sind drei (bzw. zwei) kleine Trockenelemente hintereinandergeschaltet. Jedes von diesen besteht aus einem Zinkzylinder, der mit einer konzentrierten Ammoniumchloridlösung gefüllt ist, die durch

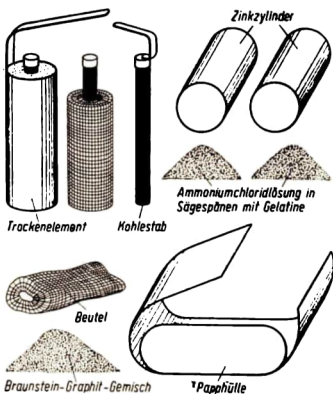


Abb. 58
Einzelteile einer Taschenlampenbatterie

Zugabe von Sägespänen und Gelatinelösung (oder Stärkekleister) zu einer feuchten Masse verrührt wurde. In einen zentralen Hohlraum dieser Masse taucht ein Kohlenstab; er ist von einem Beutel umgeben, der mit einer zusammengepreßten Mischung von Braunstein und Graphit gefüllt ist.

Erläuterung: Die Ammoniumchloridlösung ist der Elektrolyt, mit dem als leitende Körper Zink und Kohle in Berührung stehen. Der Kohlenstab ist Pluspol, das Zinkgefäß Minuspol; zwischen beiden besteht eine elektrische Spannung von 1,5 V. Das Zink sendet Zink-Ionen in die Lösung und ladet sich hierbei negativ auf; die Kohle vertritt die Stelle des edleren Metalls und wird positiv aufgeladen, indem Ammonium-Ionen ihre Ladung abgeben und in Wasserstoff und Ammoniak zerfallen.

Weiterführung: Durch Zusammenrühren von konzentrierter Ammoniumchloridlösung mit Sägespänen und Stärkekleister wird eine Elektrolytmasse hergestellt. Dann füllt man die entleerten Zinkzylinder mit der frisch bereiteten Elektrolytmasse, nachdem man vorher wieder den mit dem Braunsteinbeutel umgebenen Kohlenstab eingesetzt hat. Man verbindet beide Pole unter Zwischenschalten eines Spannungsmeßgerätes.

Ergebnis: Das Spannungsmeßgerät zeigt wieder eine Spannung an. Entnimmt man aus dem Element Strom, so werden die Ammoniumchloridlösung und schließlich auch das Zink verbraucht.

Erläuterung: Die Spannung des Elements beruht auf dem Übergang von chemischer Energie in elektrische. Kohlepulver und Braunstein verhindern für längere Zeit das Absinken der Spannung. Ihre Wirkungsweise wird im folgenden experimentell untersucht.

Weiterführung: Verdünnte Schwefelsäure wird im Hofmannschen Wasserzersetzungsgesetzapparat (unter Verwendung von Platinelektroden) elektrolysiert. Wenn sich beide Elektroden mit Gasblasen bedeckt haben, schaltet man den Zersetzungsstrom ab und verbindet die Elektroden durch einen Schließungsdraht, in den ein Spannungsmeßgerät eingeschaltet wird.¹

Ergebnis: Die durch Elektrolyse ausgeschiedenen Gase gehen beim Kurzschluß der Elektroden wieder als Ionen in Lösung und erzeugen einen Polarisationsstrom, der in umgekehrter Richtung wie der Zersetzungsstrom fließt.

Erläuterung: Im Trockenelement würde der an der Kohle abgeschiedene Wasserstoff ebenfalls einen Polarisationsstrom erzeugen, wenn er nicht durch den Braunstein, der ein kräftiges Oxydationsmittel ist, nach der Abscheidung an der Kohlenelektrode sofort zu Wasser oxydiert würde. Das mit dem Braunstein vermischte Graphitpulver hat die Aufgabe, die Kohlenelektrode in die Braunsteinpackung hinein zu verästeln.

Weiterführung: Als Gegenversuch setzt man in einen Zinkzylinder einen Kohlenstab ein, der nicht mit Braunstein umgeben ist, füllt den Zylinder mit frisch bereiteter Elektrolytmasse und schließt die Elektroden unter Zwischenschaltung eines Spannungsmessers kurz.

Ergebnis: Die Spannung des Trockenelements nimmt sehr bald durch den sich bildenden Polarisationsstrom ab.

¹ Der Versuch gelingt auch, wenn Salzsäure und Graphitelektroden verwendet werden.

Zinkverbindungen

156 Zinkchloridlösung löst Metalloxide

Reagenzglas

Zinkchloridlösung, Lackmuspapier, Kupfer(II)-oxid

Durchführung: Man bringt in ein Reagenzglas eine Lösung von Zinkchlorid, prüft deren Reaktion auf Lackmuspapier und wirft in die Lösung eine geringe Masse Kupfer(II)-oxidpulver.

Ergebnis: Zinkchloridlösung reagiert stark sauer. Sie löst Metalloxyde unter Bildung von Komplexsalzen.

Bemerkung: Zinkchloridlösung dient beim Löten als Lötwasser zum Entfernen der Oxidschicht auf Metallen. Lötsalz ist Ammoniumtetrachlorozinkat $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$.

Kadmium

Nachweis von Kadmium

157 Fällung der Kadmium-Ionen durch Alkalimetallhydroxide oder Ammoniaklösung

Reagenzgläser

Kadmiumsalzlösung

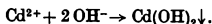
Natron- oder Kalilauge, Ammoniaklösung

Durchführung: Man versetzt eine Kadmiumsalzlösung mit

a) Natron- oder Kalilauge,

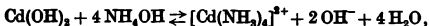
b) Ammoniaklösung.

Ergebnis: a) Es entsteht eine weiße Fällung von Kadmiumhydroxid, die im Laugenüberschuß unlöslich ist:

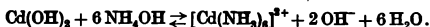


Bemerkung: In Säuren ist die Fällung aber leicht löslich.

b) Mit Ammoniaklösung entsteht der gleiche Niederschlag, der aber im Überschuß des Fällungsmittels zu Tetramminkadmium-Ionen beziehungsweise Hexamminkadmium-Ionen gelöst wird:



beziehungsweise



Die Reaktion ist umkehrbar; bei starkem Verdünnen und Kochen fällt das weiße Hydroxyd wieder aus.

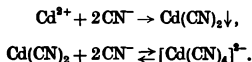
*Reagenzglas**Kadmiumsalzlösung, Kaliumzyanidlösung*

Durchführung: Man versetzt im Reagenzglas eine konzentrierte Kadmiumsalzlösung tropfenweise mit Kaliumzyanidlösung.

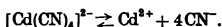


Ergebnis: Aus konzentrierten Lösungen fällt weißes Kadmiumzyanid aus, das im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung einer komplexen Verbindung leicht löslich ist.

Erläuterung:



Der Tetrazyanokadmat(II)-Komplex ist gegen Schwefelwasserstoff unbeständig, da er ein schwacher Komplex ist und ziemlich weitgehend in seine Bestandteile zerfällt:



Auf Grund dieser Gleichgewichte sind in einer Lösung von Tetrazyanokadmat-Ionen stets Kadmium-Ionen vorhanden, und zwar in so großer Menge, daß bei Zugabe von Schwefelwasserstoff das Löslichkeitsprodukt des Kadmiumsulfids überschritten wird und dieses ausfällt.

Fällung der Kadmium-Ionen durch Schwefelwasserstoff 159

*Reagenzglas, Schwefelwasserstoffentwickler oder Schwefelwasserstoffwasser
Kadmiumsalzlösung*

Durchführung: Man leitet in eine Kadmiumchlorid- oder Kadmiumsulfatlösung Schwefelwasserstoff. Es kann auch Schwefelwasserstoffwasser verwendet werden.

Ergebnis: Je nach den Versuchsbedingungen entsteht ein gelber, orangeroter oder fast brauner Sulfidniederschlag.

Erläuterung: Aus neutralen Lösungen fällt hellgelbes Kadmiumsulfid aus, das durch das Filter läuft und daher schwer zu filtrieren ist. Das aus kalten sauren Lösungen ausfallende gelbe Sulfid wird nachträglich orangefarben und ist leicht filtrierbar. Der Niederschlag besteht nicht aus reinem Kadmiumsulfid, denn es werden Chlorid beziehungsweise Sulfat-Ionen mitgefällt. Der Niederschlag wird von konzentrierten anorganischen Säuren gelöst, in verdünnten löst er sich nur beim Erhitzen. Die Ausfällung ist daher unvollständig, wenn die Lösung bereits zu Anfang viel Wasserstoff-Ionen enthält.

Nachweis von Kadmium durch die Lötrohrprobe 160

*Lötrohr, Holzkohle**Kadmiumverbindungen, Natriumkarbonat (Soda)*

Durchführung: Man vermischt eine feste Kadmiumverbindung mit Natriumkarbonat und erhitzt sie vor dem Lötrohr in der reduzierenden Flamme.

Ergebnis: Auf der Kohle bildet sich ein brauner Beschlag ohne Metallkorn; häufig schillert der Beschlag in bunten Oberflächenfarben („Pfaunaugen“).

Kadmiumverbindungen

161 Verbrennen von Kadmium beim Erhitzen

*Dreifuß, Tondreieck, Teclu- oder Heintzbrenner, kleiner Porzellantiegel
Kadmium*

Durchführung: Eine geringe Masse Kadmium wird in einem kleinen Porzellantiegel, der auf einem Dreifuß in einem Tondreieck hängt, mit dem Teclu- oder Heintzbrenner stark erhitzt.

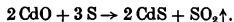
Ergebnis: Das Metall schmilzt und beginnt zu siedeln. Hierbei verwandelt es sich bei Luftzutritt vollständig in braunes Kadmiumoxid, das als dicker, brauner Rauch aufwirbelt.

162 Darstellung von Kadmiumsulfid

- a) Reagenzglas, Reagenzglashalter, Bunsenbrenner
Kadmiumoxid, Schwefelblume, blaues Lackmuspapier
b) Schwefelwasserstoffentwickler, Waschflasche mit Propantriol-(1,2,3) (Glyzerin), Stativ, Verbrennungsrohr, 2 durchbohrte Stopfen, Glasröhre (rechtwinklig gebogen und zur Spitze ausgezogen), 2 Porzellanschiffchen, Bunsenbrenner
Kadmiumkarbonat

Durchführung a (Umwandlung von Kadmiumoxid in Kadmiumsulfid durch Schwefel): Man vermischt 4 g Kadmiumoxid mit 1,5 g Schwefel, erhitzt das Gemisch in einem Reagenzglas mit kleiner Flamme unter dem Abzug und prüft das entweichende Gas mit einem Streifen angefeuchteten blauen Lackmuspapiers.

Ergebnis: Das Lackmuspapier wird gerötet; außerdem erkennt man das entweichende Gas am Geruch als Schwefeldioxid:



Der Farbumschlag von Braun in Gelb zeigt die Bildung von Kadmiumsulfid an.

Durchführung b (Umwandlung von Kadmiumkarbonat in Kadmiumsulfid durch Schwefelwasserstoff): Man verbindet unter dem Abzug einen Schwefelwasserstoffentwickler mit einer mit Propantriol-(1,2,3) gefüllten Waschflasche und diese mit einem waagrecht gelagerten Verbrennungsrohr (Abb. 59). In das Rohr führt man zwei Porzellanschiffchen ein, die mit gut vorgetrocknetem Kadmiumkarbonat gefüllt sind. Das hintere Ende des Rohres verschließt man mit einem durchbohrten Stopfen,

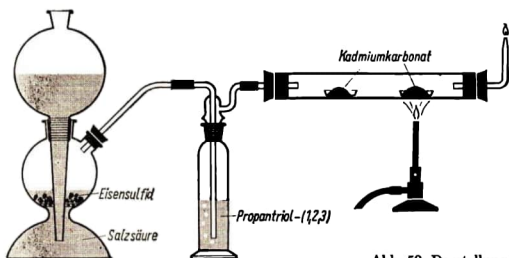
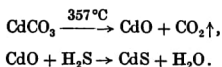


Abb. 59 Darstellung von Kadmiumsulfid

durch den ein rechtwinklig gebogenes und zur Spitze ausgezogenes Glasrohr geführt ist. Nun wird ein Schwefelwasserstoffstrom langsam durch das Verbrennungsrohr geleitet und der entweichende Schwefelwasserstoff entzündet. Er soll mit etwa 1 cm langer Flamme brennen. Das eine der beiden Porzellanschiffchen wird von außen durch einen daruntergestellten Bunsenbrenner auf dunkle Rotglut erhitzt. Bald erlischt die Schwefelwasserstoffflamme, da Wasserdampf austritt. Bei Beendigung des Versuches läßt man im Schwefelwasserstoffstrom erkalten, wobei der entweichende Schwefelwasserstoff abermals entzündet wird.

Ergebnis: Das Kadmiumkarbonat wandelt sich in Kadmiumsulfid um.

Erläuterung:



Im hinteren Teile des Rohres schlagen sich Wassertröpfchen nieder. Bei Raumtemperatur (erstes Schiffchen) erhält man ein orangefarbenes, beim Erhitzen auf dunkle Rotglut (zweites Schiffchen) ein gelbgefärbtes Sulfid. Das Verfahren hat praktische Bedeutung zur Gewinnung der Malerfarben Kadmiumgelb und Kadmiumrot.

Quecksilber

Vorsicht! Quecksilber verdampft bereits bei Raumtemperatur merklich. Da Quecksilberdämpfe sehr giftig sind, muß ein Verschütten von Quecksilber während der Versuche unter allen Umständen vermieden werden. Häufig wird die Giftigkeit der Quecksilberdämpfe stark unterschätzt; gerade in Dampfform wird Quecksilber vom Körper sehr leicht resorbiert. Chronische Quecksilbervergiftungen können schon durch den minimalen Quecksilbergehalt der Luft hervorgerufen werden, wenn sich Quecksilber in unverschlossenen Gefäßen oder gar verschüttet im Raum befindet.



Sie zeigen sich durch charakteristische Veränderungen des Zahnfleisches, Zahnausfall, schwere psychische Störungen und Entzündungen des Verdauungsapparates an. Man führt alle Versuche, bei denen Quecksilber oder feste Quecksilberverbindungen erhitzt werden, unter dem Abzuge und auf einem fugenlosen Grundbrett mit hohem Rand durch. Quecksilberbretter sind in der Mitte etwas vertieft, so daß verschüttetes Quecksilber in der Vertiefung zusammenläuft und leicht in ein Gefäß zurückgebracht werden kann.

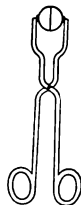
Als Behelf kann man auch eine große Entwicklerschale verwenden. Zum Absperren von Gasräumen durch Quecksilber dient die Quecksilberwanne aus Porzellan (Abb. 60); wegen des meist nur in geringen Mengen vorhandenen Quecksilbers wähle man sie möglichst klein.

Verschüttetes Quecksilber wird von ebener Unterlage mit der Quecksilberzange (Abb. 61) aufgehoben, die ein sicheres Aufnehmen, selbst kleinster Tropfen, gestattet. Aus Fugen und Rissen (Fußboden, Tischplatte) kann man kleinste Mengen Quecksilber durch einen zugespitzten Streifen abgeschmirgeltes Zinkblech

Abb. 60 Quecksilberwanne



Abb. 61 Quecksilberzange



oder durch Zinnfolie entfernen. Auch amalgamiertes Kupfer kann zum Sammeln von Quecksilber (z. B. aus Dielenritzen) dienen. Zur Entnahme kleinster Quecksilbermengen dienen Quecksilbertropfpipetten und -gefäße. Die Tropfpipette kann man sich selbst herstellen, indem man ein 10 cm langes Schlauchstück über ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr schiebt und am hinteren Ende mit einem Glasstopfen oder einem Stück Glasstab verschließt. Der Schlauch wird zusammengedrückt, die Spitze des Rohres in das Quecksilber getaucht und der Schlauch anschließend freigegeben. Das Rohr füllt sich mit Quecksilber, das durch vorsichtiges Zusammendrücken des Schlauches tropfenweise entnommen werden kann.



Abb. 62
Quecksilbertropfgefäß

Ein gut geeignetes Tropfgefäß ist in Abbildung 62 dargestellt; es läuft nach oben in eine feine Spitze aus, durch die das Quecksilber entleert wird. Die seitliche Einbuchtung dient als Trichter, durch den das Gefäß zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt wird. In keiner Lage kann Quecksilber durch die seitliche Öffnung ausfließen.

Das auf dem Quecksilberbrett oder mit der Quecksilberzange gesammelte Metall wird in eine besondere Flasche

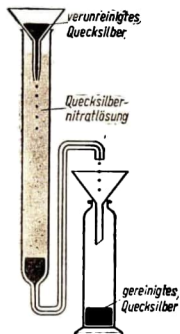


Abb. 63
Reinigung des Quecksilbers

Trichter ist zu einer sehr feinen Spitze ausgezogen; er wird mit dem unreinen Quecksilber gefüllt, das in feinen Tröpfchen durch die Reinigungsflüssigkeit tropft, sich am Grund des Fallrohres sammelt, im gleichen Maße durch den Überlauf in trockenem Zustand abtropft und in einer Sammelflasche aufgefangen wird. Die Länge des aufwärts gerichteten Teiles der Kapillare ist so bemessen, daß die im unteren Teile des Fallrohres stehende Quecksilbersäule mindestens 3 cm hoch ist. Die Reinigungsflüssigkeit löst die unedleren Metalle, nicht hingegen Gold und Platin, die nur durch Vakuumdestillation beziehungsweise durch Elektrolyse entfernt werden können. Eine Reinigung von diesen Bestandteilen erübrigt sich meist für den Laboratoriumsgebrauch.¹

für verunreinigtes Quecksilber geschüttet. Die Reinigung geschieht

- a) auf mechanischem,
- b) auf chemischem Wege.

a) Reinigung von groben Schmutzteilen: Ein Filter aus festem Papier wird ganz nahe über der Spitze mit einer feinen Nähnadel von innen nach außen einmal durchstochen, in einen passenden Trichter eingesetzt und mit Quecksilber gefüllt. Dieses rinnt durch die feine Bohrung in eine Vorlage, während die Verunreinigungen am Papier hängenbleiben. Man wiederholt die Filtration ein- bis zweimal.

b) Reinigung auf chemischem Wege (Abb. 63). Ein etwa 120 cm hohes und 4 cm weites Fallrohr wird durch ein Stativ senkrecht gehalten und ist mit einer 5%igen Quecksilbernitratlösung gefüllt, die durch Salpetersäure schwach angesäuert ist. An den Bodenteil des Fallrohres ist ein Kapillarrohr angeschmolzen, das als Überlauf dient. Der am oberen Ende des Rohres aufsitzende

Nachweis von Quecksilber

Zu den Nachweisreaktionen verwendet man eine Lösung, die

a) 26 g Quecksilber(I)-nitrat $Hg_2(NO_3)_2$, beziehungsweise

b) 32 g Quecksilber(II)-nitrat $Hg(NO_3)_2$

in 500 ml Lösung enthält.

¹ Eine weitere Möglichkeit der Reinigung von Quecksilber siehe Neumann, G.: Chemie in der Schule, 1956, Heft 1, Seite 39.

163 Quecksilberfällungen

Fällungsmittel	Quecksilber(I)-nitratlösung	Quecksilber(II)-nitratlösung
a) Alkalilauge	<p>schwarze Fällung von Quecksilber und Quecksilber(II)-oxid (Disproportionierung):</p> $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Hg}\downarrow + \text{HgO}\downarrow + \text{H}_2\text{O}.$	<p>gelbe Fällung von Quecksilber(II)-oxid:</p> $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{HgO}\downarrow + \text{H}_2\text{O}.$ <p>(unlöslich im Überschuß)</p>
b) Ammoniaklösung	<p>schwarze Fällung von metallischem Quecksilber und Oxoamidoquecksilber(II)-nitrat:</p> $2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $2 \text{Hg} + \left[\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2 \right] \text{NO}_3\downarrow + 3 \text{NH}_4\text{NO}_3.$ <p>Übergießt man Quecksilber(I)-chlorid-Niederschlag mit Ammoniaklösung, so wird der Niederschlag schwarz, denn es bilden sich Quecksilber und Amidoquecksilber(II)-chlorid:</p> $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Hg}\downarrow + [\text{HgNH}_2]\text{Cl}\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}.$	<p>weiße Fällung von Oxoamidoquecksilber(II)-nitrat:</p> $2 \text{Hg}^{2+} + 4 \text{NO}_3^- + 4 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 + \left[\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2 \right] \text{NO}_3\downarrow.$ <p>In Quecksilber(II)-chloridlösung wird weißes Amidoquecksilber(II)-chlorid gefällt:</p> $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{HgNH}_2]\text{Cl}\downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ <p>(= weißes Quecksilberpräzipitat).</p>
c) Salzsäure und lösliche Chloride	<p>weiße Fällung von Quecksilber(I)-chlorid, das in Wasser und verdünnten Säuren sehr wenig löslich ist:</p> $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow.$ <p>Verhalten des Niederschlags gegenüber Ammoniak siehe b!</p>	keine Fällung!
d) Alkalijodide	<p>olivgrüne Fällung von Quecksilber(I)-jodid:</p> $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{J}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{J}_2\downarrow.$ <p>Dieser zerfällt beim Erwärmen leicht in rotes Quecksilber(II)-jodid und Quecksilber, das den Niederschlag schwarz färbt:</p> $\text{Hg}_2\text{J}_2 \rightarrow \text{HgJ}_2\downarrow + \text{Hg}\downarrow.$ <p style="text-align: center;">rot schwarz</p>	<p>zinnoberrote Fällung von Quecksilber(II)-jodid:</p> $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{J}^- \rightarrow \text{HgJ}_2\downarrow.$ <p>Es löst sich im Überschuß des Fällungsmittels zu farblosem komplexem Tetrajodomerkurat(II)-Ion</p> $\text{HgJ}_2 + 2 \text{J}^- \rightarrow [\text{HgJ}_4]^{2-}.$ <p>Die alkalische Lösung von Kaliumtetrajodomerkurat(II) ist NESSLERS Reagens, das zum Nachweis geringer</p>

Fällungsmittel	Quecksilber(I)-nitratlösung	Quecksilber(II)-nitratlösung
		<p>Mengen von Ammoniak dient, mit dem es die braungefärbte Verbindung</p> $\left[\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{J}$ <p>Oxoamidoquecksilber(II)-jodid bildet.</p>
e) Zinn(II)-chlorid	<p>in saurer Lösung sofort grauer Niederschlag von Quecksilber:</p> $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Hg} \downarrow + \text{Sn}^{4+}.$	<p>Behandelt man Quecksilber(II)-lösung mit Zinn(II)-chlorid in der Kälte, so entsteht eine weiße Fällung von Quecksilber(I)-chlorid; in der Wärme oder beim Überwiegen des Fällungsmittels bildet sich eine graue Fällung von Quecksilber:</p> $2 \text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{4+},$ $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Hg} \downarrow + \text{Sn}^{4+}.$
f) Schwefelwasserstoff	<p>schwarze Fällung eines Gemisches von Quecksilber(II)-sulfid und Quecksilber</p> $\text{Hg}_2^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS} \downarrow + \text{Hg} \downarrow.$	<p>anfangs weiße Fällung von sulfobasischem Quecksilber(II)-salz, das bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Verfärbung über Gelb und Braun in schwarzes Quecksilber(II)-sulfid übergeht:</p> $3 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2 \downarrow + 4 \text{HNO}_3;$ $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 3 \text{HgS} \downarrow + 2 \text{HNO}_3.$
g) Kupfer	<p>Blankes Kupfer reduziert alle Quecksilbersalze zu Quecksilber, das sich als metallischer Überzug (grau) auf dem Kupfer ausscheidet:</p> $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Hg} \downarrow;$ $\text{Hg}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Hg} \downarrow.$ <p>Beim Abtrocknen des Überzuges mit Fitrirpapier unter leichtem Druck wird der Überzug silberglänzend (Amalgambildung).</p>	

Eigenschaften des Quecksilbers

Die Dichte des Quecksilbers 164

*Becherglas, Holzstückchen, kleiner Stein
Quecksilber, Eisen*

Durchführung: Die hohe Dichte des Quecksilbers ($\rho = 13,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) zeigt man, indem man Holzstücke, Steine und Eisen auf das Metall wirft.

Ergebnis: Die Gegenstände schwimmen obenauf.

165 Einwirkung verdünnter und konzentrierter Salpetersäure auf Quecksilber

2 Kelchgläser

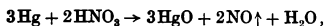
Quecksilber, Salpetersäure (verd.), Salpetersäure (konz.)

Durchführung: Man bringt einige Milliliter Quecksilber in zwei Kelchgläser und übergießt das Quecksilber unter dem Abzug mit

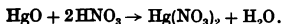
- a) verdünnter Salpetersäure (Metall im Überschuß!),
- b) heißer konzentrierter Salpetersäure (Vorsicht!).

Ergebnis: Unter Gasentwicklung löst sich das Metall in der Säure, und zwar in der verdünnten nur langsam, in der konzentrierten schneller.

Erläuterung: Die konzentrierte Salpetersäure wird durch Quecksilber zu Stickoxiden reduziert. Das entstehende Metalloxid wird von der überschüssigen Säure zu Nitrat gelöst:



und



Quecksilberverbindungen

166 Fotochemische Reduktion von Quecksilber(II)-chlorid zu Quecksilber(I)-chlorid

2 Reagenzgläser, 2 Bechergläser

Quecksilber(II)-chlorid, Ammoniumäthandiat(-ozalat)

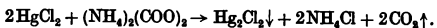
Durchführung: Man löst

- a) 1 g Quecksilber(II)-chlorid in 20 ml Wasser,
- b) 1 g Ammoniumäthandiat in 25 ml Wasser.

Dann mischt man bei zerstreutem Licht gleiche Volumenteile beider Lösungen in einem Reagenzglas und verteilt die Mischung auf zwei Bechergläser. Glas 1 wird ins Dunkle gebracht, Glas 2 direktem Sonnenlicht ausgesetzt.

Ergebnis: Die im Dunkeln aufbewahrte Lösung bleibt klar; in der belichteten Lösung zeigt sich bereits nach einer Minute eine weiße Trübung von Quecksilber(I)-chlorid (Kalomel), während Gasblasen entweichen.

Erläuterung:



Die einwirkende Lichtmenge ist gravimetrisch bestimmbar (Fotometer).

167 Darstellung von Quecksilber(II)-chlorid

Chlorentwickler, Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, Verbrennungsrohr, 2 durchbohrte Stopfen, Glas- und Schlauchverbindungen, Stativ, 2 Waschflaschen mit technischer Alkalimetallauge, Becherglas mit Wasser, Gasableitungsrohr, Bunsenbrenner, Glasvölle

außerdem:

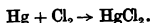
- a) Porzellanschiffchen
Quecksilber
- b) Quecksilber(II)-oxid
- c) Chlorwasserstoffentwickler
Quecksilber(II)-oxid

Vorbereitende Arbeiten: Man verbindet einen Chlorentwickler mit einer Waschflasche, die konzentrierte Schwefelsäure enthält, und diese mit einem Verbrennungsrohr. Mit kurzen Glasröhren verbindet man das Verbrennungsrohr mit 2 Waschflaschen, die zu je einem Drittel mit technischer Alkalilauge gefüllt sind. Die zweite Flasche wird mit einem Gasableitungsrohr verbunden, das in ein mit Wasser gefülltes Becherglas eintaucht.

Durchführung a (Darstellung von Quecksilber(II)-chlorid aus Quecksilber und Chlor): Man beschickt das Verbrennungsrohr mit einem Porzellanschiffchen, in das wenig Quecksilber gefüllt ist. Unmittelbar vor den Stopfen des Ableitungsrohres bringt man einen Glaswollebausch. Dann wird ein lebhafter Chlorstrom durch das Verbrennungsrohr geleitet und das Quecksilber erhitzt.

Ergebnis: Es bildet sich Quecksilber(II)-chlorid, das sich in glänzenden weißen Kristallnadeln in den kälteren Teilen des Rohres absetzt („Sublimat“).

Erläuterung:



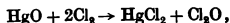
Durchführung b (Darstellung von Quecksilber(II)-chlorid aus Quecksilber(II)-oxid und Chlor): Man beschickt das Verbrennungsrohr mit (rotem) Quecksilber(II)-oxid, das auf Glaswolle fein zu verteilen ist. Unmittelbar vor das Ableitungsrohr bringt man wiederum einen Glaswollebausch. Dann wird ein kräftiger Chlorstrom durch das Rohr geleitet und das Oxid erhitzt.

Gefahrenhinweis: Dieser Versuch darf nur mit sehr kleinen Massen durchgeführt werden, da das entstehende Chlormonoxid leicht explodiert, wenn es erhitzt wird oder wenn es mit oxydierbaren Stoffen in Berührung kommt.

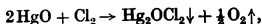


Ergebnis: Das Quecksilberoxid reagiert mit dem Chlor. Nachdem die Reaktion in Gang gekommen ist, geht sie ohne äußere Wärmezufuhr weiter.

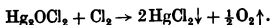
Erläuterung:



Bemerkung: Die Reaktion erfolgt auch bereits bei Raumtemperatur ohne Erwärmen. Es bildet sich dann zunächst braunes Quecksilberoxidchlorid, das nach längerer Chloreinwirkung in weißes Quecksilber(II)-chlorid übergeht:



Quecksilber-
oxidchlorid

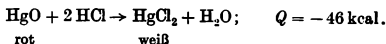


Durchführung c (Darstellung von Quecksilber(II)-chlorid aus Quecksilber(II)-oxid und Chlorwasserstoff): Man ersetzt den Chlorentwickler durch einen Chlorwasserstoffentwickler. Die zwei Waschflaschen am Ende des Verbrennungsrohres werden entfernt und durch ein Gasableitungsrohr ersetzt, das in ein zur Hälfte mit Wasser gefülltes Becherglas reicht; das Rohr endet unmittelbar über dem Wasserspiegel.

Nun beschickt man das Verbrennungsrohr mit (rotem) Quecksilber(II)-oxid, das auf Glaswolle fein verteilt wird, und leitet einen langsamen Chlorwasserstoffstrom durch. In diesem Falle wird das Oxid nicht erhitzt.

Ergebnis: Die Umsetzung erfolgt ohne äußere Wärmezufuhr. Das Rohr erwärmt sich von selbst, da die Reaktion exotherm verläuft. In den kälteren Teilen des Rohres setzen sich Wassertropfchen ab. Das Fortschreiten der Reaktion erkennt man an dem Farbumschlag von Rot in Weiß.

Erläuterung:



168 Synthese von Quecksilber(II)-jodid

*Glasrohr mit Doppelkugel, Stativ, Quecksilberpipette, 2 Bunsenbrenner
Quecksilber, Jod*

Durchführung: Eine etwa 12 cm lange Glasröhre, die in der Mitte zu zwei Kugeln aufgeblasen ist (Entfernung der Kugeln 1 bis 2 cm), wird waagrecht an ein Stativ gespannt. Von einer Seite bringt man in die eine Kugel einen Jodkristall, von der anderen mit einer Tropfpipette (siehe Seite 150) in die zweite Kugel ein Tröpfchen Quecksilber. Nun werden Jod und Quecksilber mit kleiner Flamme schwach erwärmt.

Ergebnis: Es bildet sich ein gelber Beschlag von Quecksilber(II)-jodid HgJ_2 . Beim Abkühlen geht die Verbindung in die rote Modifikation über.

Bemerkung: Da der Übergang reversibel ist, kann man Quecksilber(II)-jodid zur Herstellung von Thermopapier verwenden.

169 Thermische Zersetzung von Quecksilber(II)-oxid zum Beweis des Gesetzes von der Erhaltung der Masse

*V-förmig gebogenes Glasrohr, Bunsenbrenner, Füllrinne aus Karton, Waage, Stativ
Quecksilber(II)-oxid, Kupferblechstreifen (oder Kupferdrähte)*

Durchführung: Man erhitzt die Schenkel eines V-förmig gebogenen Glasrohres in der Brennerflamme und biegt sie an den erweichten Stellen, wie es aus Abbildung 64 ersichtlich ist. Nach dem Erkalten füllt man 0,5 g Quecksilber(II)-oxid mit einer langen Füllrinne aus Karton in die untere Krümmung des Rohres und bringt darüber blanke Kupferblechstreifen oder auf einem Bleistift aufgewickelte Kupferdrahtspiralen. Dann wird das Glasrohr beiderseitig zugeschmolzen; man wägt es sorgfältig und spannt es an ein Stativ. Schließlich wird das Quecksilber(II)-oxid vorsichtig erhitzt, wodurch gleichzeitig die benachbarten Teile der Kupferspiralen erwärmt werden.

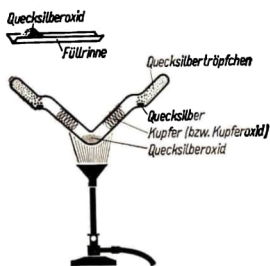
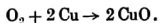
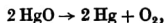


Abb. 64 Thermische Zersetzung von Quecksilber(II)-oxid

bei nicht verändert. Der Versuch beweist die Gültigkeit des Gesetzes von der Erhaltung der Masse und ähnelt den Versuchen, mit denen LOMONOSSOW bereits im Jahre 1756 dieses Gesetz bewies.

Ergebnis: Nach einiger Zeit läuft das Kupfer schwarz an, während sich in den Knickungen oberhalb des Kupfers Quecksilbertröpfchen absetzen. **Weiterführung:** Nachdem das Glas erkaltet ist, wägt man es von neuem. **Ergebnis:** Die Masse des Glases hat sich gegenüber der Anfangsmasse nicht verändert.

Erläuterung:



Es sind zwei chemische Reaktionen abgelaufen. Die Gesamtmasse aller Reaktionsteilnehmer hat sich hier-

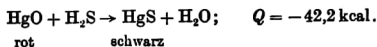
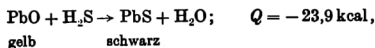
Umwandlung von Metalloxiden in Sulfide 170

Schwefelwasserstoffentwickler, Waschflasche mit Propantriol-(1,2,3) (Glycerin), Verbrennungsrohr, 2 durchbohrte Stopfen, zur Spitze ausgezogenes und rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr, Stativ, 2 Porzellanschiffchen Blei(II)-oxid, Quecksilber(II)-oxid

Durchführung: Man verbindet einen Schwefelwasserstoffentwickler mit einer Propantriol-(1,2,3) enthaltenden Waschflasche und diese mit einem Verbrennungsrohr, das horizontal gelagert wird (Abb. 59, Seite 149). Das Rohr beschickt man mit zwei Porzellanschiffchen, die mit a) Blei(II)-oxid, b) Quecksilber(II)-oxid gefüllt sind. Das Ende des Verbrennungsrohres wird mit einem Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein rechtwinklig gebogenes und zur Spitze ausgezogenes Glasrohr geführt ist. Man leitet einen Schwefelwasserstoffstrom langsam durch das Verbrennungsrohr und entzündet den entweichenden Schwefelwasserstoff; er soll mit etwa 1 cm hoher Flamme brennen.

Ergebnis: Bereits in der Kälte verändert sich die Farbe der eingebrachten Oxide als äußeres Merkmal der Stoffumwandlung. Die eingebrachten Stoffe werden schwarz. Die Schwefelwasserstoffflamme erlischt.

Erläuterung:



171 Reduktion von Zinnober durch Kupfer und Bildung von Kupferamalgam

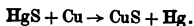
Interessanter Versuch, der mit einfachen Mitteln die Reduktion des Quecksilbersulfids zusammen mit der Kupferamalgamierung zeigt.

*Kupferblech, Lappen
Quecksilbersulfid, Salzsäure (verd.)*

Durchführung: Man bedeckt ein blankes Kupferblech mit wenig Quecksilbersulfid (Zinnober), feuchtet dieses an und verreibt es kräftig und gründlich auf dem Blech mit einem Lappen. Anschließend wäscht man das Blech mit Wasser oder besser mit verdünnter Salzsäure ab.

Ergebnis: Beim Reiben bildet sich ein schwarzer Überzug auf dem Kupfer. Nach dem Abwaschen wird darunter eine silberglänzende Fläche sichtbar.

Erläuterung: Das weniger edle Kupfer bindet den Schwefel des Zinnobers zu schwarzem Kupfer(II)-sulfid:



Durch Reiben entsteht eine spiegelnde Fläche von Kupferamalgam.

6. KAPITEL

Chrom und Mangan

Chrom

Nachweis von Chrom

Für die Nachweisreaktionen eignet sich eine Lösung, die

- a) 4,5 g Chrom(III)-chlorid-hexahydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oder
 - b) 8,5 g Kalium-Chromsulfat (Chromalaun) $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- in 500 ml Lösung enthält.

Bemerkung: Wasserfreies Chrom(III)-chlorid, das in der Kälte sehr schwer löslich ist, löst sich leicht in Wasser bei Gegenwart einer Spur von Chrom(II)-chlorid oder von Reduktionsmitteln, die Chrom(III)-Ionen in Chrom(II)-Ionen überführen können.

Fällung von Chrom(III)-Ionen durch Alkalimetallauge, Ammoniak und Alkalimetallkarbonat 172

3 Reagenzgläser, Bunsenbrenner

Chromsalzlösung, Kali- oder Natronlauge, Ammoniaklösung, Natriumkarbonat

Durchführung: Man versetzt eine Chromsalzlösung tropfenweise mit

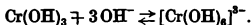
- a) Kali- oder Natronlauge
- b) Ammoniaklösung,
- c) Natriumkarbonat.

Ergebnis: In allen drei Fällen entsteht ein grau-grüner, gallertartiger Niederschlag von Chrom(III)-hydroxid.

Erläuterungen:



Der frisch gefällte Niederschlag ist im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von grünen Hexahydroxochromat(III)-Ionen löslich:

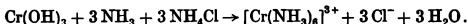


Das Chrom(III)-hydroxid verhält sich hierbei wie eine schwache Säure. Beim Erhitzen in viel Wasser verläuft die Reaktion von rechts nach links; es findet vollständige Hydrolyse statt, wobei das Chrom(III)-hydroxid fast quantitativ wieder ausfällt.

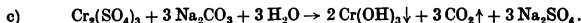


Chrom(III)-hydroxid ist im Überschuß von Ammoniaklösung mit violetter Farbe

etwas löslich. Der Niederschlag ist bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen im Überschuß des Fällungsmittels schwer, bei deren Gegenwart hingegen leicht löslich, da sich komplexe Hexamminchrom(III)-verbindungen bilden:



Erhitzt man die Lösung des Komplexsalzes, so wird Ammoniak entwickelt, und es scheidet sich wieder Chrom(III)-hydroxid ab. Will man das Chrom einer Chrom(III)-salzlösung quantitativ als Hydroxid fällen, so muß die Lösung bei Siedewärme möglichst genau mit Ammoniaklösung neutralisiert werden.



Bei Gegenwart von Ammoniumkarbonat erfolgt eine geringfügige Lösung des Niederschlags.

173 Fällung der Chrom(III)-Ionen durch Alkali- und Ammoniumsulfid und durch Natriumthiosulfat

3 Reagenzgläser, Bunsenbrenner

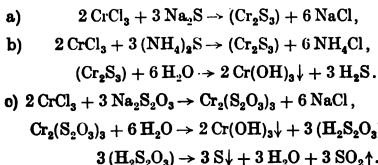
Chromsalzlösung, Alkalimetallsulfid, Ammoniumsulfid, Natriumthiosulfat

Durchführung: Man versetzt eine Chromsalzlösung mit

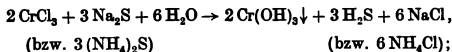
- Alkalimetallsulfid,
- Ammoniumsulfid,
- Natriumthiosulfat.

Ergebnis: In allen drei Proben fällt Chrom(III)-hydroxid als graugrüner Niederschlag aus.

Erläuterung: Durch Zusatz eines Alkalimetall- oder Ammoniumsalzes einer schwachen Säure zu einer Chrom(III)-salzlösung müßte intermediär das Chrom(III)-salz dieser Säure entstehen. Nun ist Chrom(III)-hydroxid aber eine schwache Base, und Salze schwacher Säuren mit schwachen Basen hydrolysieren vollständig:



Gesamtreaktion a (bzw. b):



Gesamtreaktion c:



Eine quantitative Fällung läßt sich erreichen, wenn man mit Überschuß von Thio-sulfat fällt und die verdünnte Lösung bis zum völligen Entweichen des Schwefel-dioxids erhitzt.

Fällung von Chrom(III)-Ionen durch Dinatriumhydrogenphosphat 174

Reagenzglas

Chromsalzlösung, Dinatriumhydrogenphosphatlösung

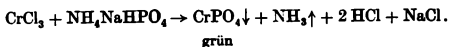
Durchführung: Man versetzt Chromsalzlösung mit Dinatriumhydrogenphosphat.

Ergebnis: Es entsteht eine grüne Fällung von Chrom(III)-phosphat.

Erläuterung:



Der Niederschlag ist in anorganischen Säuren und in Äthansäure leicht löslich (daher Fällung aus neutraler Lösung!). Durch Chrom(III)-phosphat wird auch die Phosphorsalzperle bei Anwesenheit von Chromverbindungen grün:



Chromnachweis in festen Verbindungen 175

Die Durchführung b ist ein äußerst empfindlicher Chromnachweis, mit dem selbst geringste Spuren von Chrom nachgewiesen werden können.

a) Holzkohle in Stücken, Lötrohr, Bunsenbrenner

Natriumkarbonat, feste Chromverbindung

b) Magnesiastäbchen, Reagenzglas, Bunsenbrenner

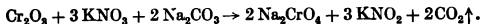
Natriumkarbonat, Kaliumnitrat, Äthansäure (Essigsäure), Bariumchlorid oder Silbernitrat-lösung, feste Chromverbindung

Durchführung a: Man vermischt die Chromverbindung mit Natriumkarbonat und erhitzt sie auf der Kohle vor dem Lötrohr (Lötrohrprobe).

Ergebnis: Alle Chromverbindungen ergeben beim Erhitzen auf der Kohle eine grüne Schlacke, die nach längerem Erhitzen in unschmelzbares grünes Chrom(III)-oxid übergeht.

Durchführung b: Man erhitzt das Ende eines Magnesiastäbchens zum Glühen, taucht es in kalzinierte Soda und anschließend in Kaliumnitrat und erhitzt das Gemisch bis zum Schmelzen. Mit der heißen Schmelze berührt man die feingepulverte Chromverbindung und erhitzt beide längere Zeit. (Größere Substanzmassen kann man auch in einem Porzellantiegel zusammenschmelzen) (Oxydationsschmelze).

Ergebnis: Es entsteht eine gelbe Schmelze, die Natriumchromat enthält:

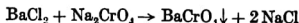


Weiterführung: Man löst die Schmelze in wenig Wasser, säuert die Lösung mit Äthansäure an und gibt je nach dem Anion der Chrom(III)-Verbindung Barium-

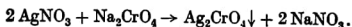
chlorid oder Silbernitratlösung hinzu: bei Chrom(III)-sulfat Bariumchlorid, bei Chrom(III)-chlorid Silbernitrat.

Ergebnis: Es entsteht gelbes Bariumchromat oder rotbraunes Silberchromat.

Erläuterung:



oder



Chrom(II)- und Chrom(III)-verbindungen

176 Darstellung von Chrom(III)-chlorid und Chrom(II)-chlorid

a) Chlorentwickler, Muenckesche Waschflasche, Drechselsche Waschflasche, Gleichdruckgas- (Kohlendioxid-)entwickler, Verbrennungsrohr, Asbestpappe, Glaswolle, Stativmaterial, Bunsenbrenner mit Schlitzaufsatz, Gasableitungsrohr, Schlauch- und Glasverbindungen, 2 durchbohrte Gummistopfen, Becherglas

Chrom (pulv.), Alkalilauge (konz.), Schwefelsäure (konz.)

b) dazu: Wasserstoffentwickler, Glasstab

Ammoniaklösung

Durchführung a (Darstellung von wasserfreiem Chrom(III)-chlorid): In ein Verbrennungsrohr füllt man trockenes, gepulvertes Chrom und schiebt von beiden Seiten je einen lockeren Glaswollebausch bis nahe an das Metall heran. Dann verbindet man einen Chlorentwickler über eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte

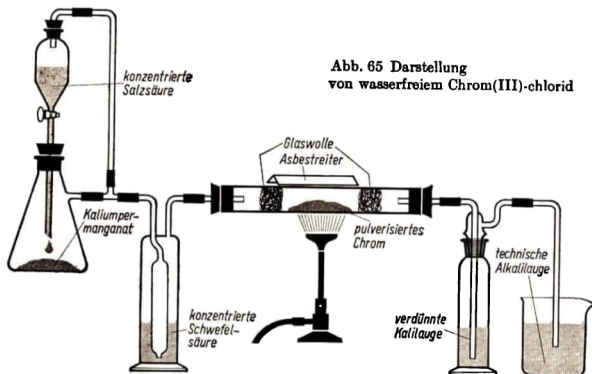


Abb. 65 Darstellung von wasserfreiem Chrom(III)-chlorid

MUENCKESche Waschflasche mit dem Verbrennungsrohr und schließt an dessen Ende ein Gasableitungsrohr an, das in eine Waschflasche mit verdünnter Lauge und anschließend in ein Becherglas mit konzentrierter Alkalilauge taucht (Abb. 65).

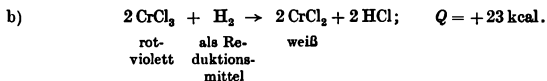
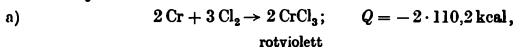
Nun setzt man den Chlorentwickler in Betrieb und wärmt, nachdem die Luft im Verbrennungsrohr durch Chlor völlig verdrängt ist, das Rohr vorsichtig an. Schließlich setzt man einen Λ -förmig geknickten Asbestreiter (siehe Abbildung!) über den Teil des Rohres, in dem das Metall liegt, und erhitzt dieses mit einem Bunsenbrenner, der einen Schlitzaufsatz trägt. Die Chlorierung wird bis zum vollständigen Verbrauch des Metalls fortgesetzt. Nachdem der Versuch beendet ist, wird der Chlorentwickler rasch entfernt und durch einen Kohlendioxidentwickler ersetzt, der über eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure mit dem Verbrennungsrohr verbunden wird. Man leitet Kohlendioxid durch das Verbrennungsrohr, bis das Chlor aus ihm völlig verdrängt ist.

Ergebnis: Es bildet sich Chrom(III)-chlorid, das ziemlich leicht sublimiert und sich an der Rohrwandung in Kristallschuppen ansetzt. In der Wärme sind sie zunächst dunkel bis fast schwarz gefärbt, in der Kälte erscheinen sie leuchtend violett (Thermochromie).

Durchführung b (Darstellung von Chrom(II)-chlorid): Nachdem das Verbrennungsrohr der Durchführung a im Kohlendioxidstrom erkaltet ist und kein Chlor mehr enthält, ersetzt man den Kohlendioxidentwickler durch einen Wasserstoffentwickler und erhitzt das rotviolette Chrom(III)-chlorid im Wasserstoffstrom auf Rotglut. Der Asbeststreifen wird von dem Rohr entfernt.

Ergebnis: In der Kälte ist Chrom(III)-chlorid rotviolett; beim Erhitzen wird es zunächst dunkler; schließlich verwandelt es sich in weißes Chrom(II)-chlorid. Der entstehende Chlorwasserstoff kann nachgewiesen werden, wenn man das Gasableitungsrohr aus der Flüssigkeit herausnimmt und den Gasstrom gegen einen mit Ammoniaklösung befeuchteten Glasstab richtet. Es bilden sich Salmiaknebel.

Erläuterungen:



Chrom(II)-chlorid als Reduktionsmittel 177

Erlenmeyerkolben, Stopfen

Chrom(II)-chlorid, destilliertes Wasser, Salzsäure (konz.)

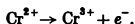
Durchführung: Man bringt Chrom(II)-chlorid in einen Erlenmeyerkolben, der zu einem Drittel mit destilliertem Wasser gefüllt ist, und verschließt den Kolben durch einen Stopfen.

Ergebnis: Chrom(II)-chlorid löst sich im Wasser mit hellblauer Farbe.

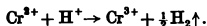
Weiterführung: Man säuert die Lösung mit konzentrierter Salzsäure an.

Ergebnis: Die Lösung färbt sich grün, während Wasserstoff entweicht.

Erläuterung: Chrom(II)-verbindungen sind unbeständig und gehen leicht in Chrom(III)-verbindungen über; sie sind starke Reduktionsmittel:



Daher geht die blaue Lösung von Chrom(II)-Ionen beim Einwirken von Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung in die grüne Lösung von Chrom(III)-Ionen über:



178 Hydratisomerie bei Chrom(III)-chlorid

Reagenzgläser, Glasstab, Bunsenbrenner

Chrom(III)-chlorid (wasserfrei), Chrom(II)-chloridlösung, destilliertes Wasser

Durchführung: Man übergießt wasserfreies Chrom(III)-chlorid mit destilliertem Wasser.

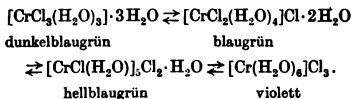
Ergebnis: Die Kristalle lösen sich nicht im Wasser.

Weiterführung: Man gibt einige Tropfen Chrom(II)-chloridlösung zu, rührt mit einem Glasstab um und läßt die Lösung längere Zeit stehen.

Ergebnis: Bei Anwesenheit von Spuren eines Chrom(II)-salzes löst sich Chrom(III)-chlorid unter starker Wärmeentwicklung zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Diese färbt sich langsam heller und wird schließlich beim Erkalten violett.

Erläuterung: In reinem Zustande ist wasserfreies Chrom(III)-chlorid in Wasser unlöslich. Bei Anwesenheit von Chrom(II)-salz löst es sich leicht zu dunkelgrünem Hexahydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Beim Stehen verändert sich die Farbe der Lösung über Blaugrün in Violett.

Der Farbwechsel beruht auf Hydratisomerie. Zunächst wird beim Lösen das gesamte Chlor komplex gebunden. (Zusatz von Silbernitratlösung gibt keinen Silberchloridniederschlag.) Im Austausch gegen Wassermoleküle geht das komplex gebundene Chlor unter Farbwechsel allmählich in ionogen gebundenes Chlor über. (Mit Silber-Ionen entsteht die Silberchloridfällung.) Durch Erwärmen der violetten Lösung kann man den Vorgang wieder umkehren:



Bemerkung: Die gleiche Erscheinung zeigt sich beim hydratisierten Chrom(III)-sulfat, das die Konstitution $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ besitzt (violette Lösung). Beim Erwärmen schlägt die Lösung in Grün um, da komplex gebundenes Wasser durch Sulfatgruppen ersetzt wird. Man kann dann mit Bariumchlorid die Sulfat-Ionen nachweisen.

*Papier, Bunsenbrenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Zwirnfaden, mehrere Bechergläser, Holz- oder Glasstab, Trichter, Filtrierpapier
Kalium-Aluminiumsulfat (Kalialaun), Kalium-Chromsulfat (Chromalaun)*

Die Beobachtung erstreckt sich über mehrere Wochen.

Vorbemerkung: Läßt man eine kalt gesättigte Alaunlösung langsam verdunsten, so scheidet sich stetig eine der verdunsteten Wassermasse entsprechende Masse Salz aus. Je langsamer die Verdunstung fortschreitet, desto regelmäßiger wachsen die Kristalle. Die Alaune sind Verbindungen vom Typ $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Sie sind alle isomorph und kristallisieren in Oktaedern und Würfeln. Aus derartigen isomorphen Verbindungen, das heißt Verbindungen mit gleichem Formeltyp, gleichem Gittertyp und gleichen Gitterabständen, lassen sich Mischkristalle züchten, die aus mehreren Komponenten bestehen.

Durchführung a: Man erhitzt Wasser in einem Becherglas über dem Asbestdrahtnetz zum Sieden und gibt so lange gepulverten Kalialaun zu, bis sich nichts mehr löst. Dann filtriert man die noch heiße Lösung in ein zweites Becherglas, in dem die Kristallisation sofort beginnt. In die noch lauwarne Lösung hängt man einen Zwirnfaden und wartet, bis sich an diesem Kristalle gebildet haben. Man entfernt die Kristalle bis auf einen, der möglichst regelmäßig gebildet ist. Inzwischen gießt man die völlig erkaltete Lösung von den Kristallen in ein anderes Becherglas ab und hängt den Faden mit dem Kristall in die kaltgesättigte Lösung, indem man ihn an einen über das Gefäß gelegten Glasstab oder Holzspan bindet. Das Gefäß bedeckt man lose mit einem Papier (Schutz gegen Staubeinfall) und stellt es an einen erschütterungsfreien Ort.

Den gleichen Versuch führt man mit einer Lösung von Chromalaun durch, wobei darauf zu achten ist, daß das Lösen von Chromalaun in Wasser in der Kälte erfolgen muß. Oberhalb 40 °C zersetzt sich der Chromalaun infolge der Hydratationsisomerie unter Bildung des Komplexes $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]^-$.

Ergebnis: Der Kristall wächst allseitig regelmäßig und erreicht schließlich eine Größe von mehreren Zentimetern. Im ersten Falle bildet sich ein farbloser Kristall von Kalium-Aluminiumsulfat-dodekahydrat $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, im zweiten ein dunkelvioletter von Kalium-Chromsulfat-dodekahydrat $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; beide Substanzen sind isomorph.

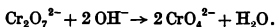
Durchführung b: Man nimmt die bei Durchführung a erhaltenen Kristalle und hängt sie wechselseitig jeweils in die andere Alaunlösung.

Ergebnis: Infolge der Isomorphie beider Verbindungen wachsen die Kristalle regelmäßig weiter und überziehen sich mit einer Oberflächenschicht des anderen Salzes (Farbunterschied!).

Durchführung c: Man bricht von regelmäßig geformten oktaedrischen Kristallen des Kalialauns und des Chromalauns

- a) die sechs Ecken,
- b) die zwölf Kanten

2. Umgekehrt lässt sich das Dichromat-Ion durch Zusatz von Hydroxid-Ionen wieder in das Chromat-Ion überführen:



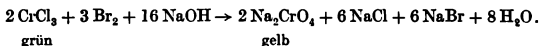
Aus $\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = K$ ergibt sich, daß bei Zunahme der Wasserstoff-Ionenkonzentration gleichzeitig die Dichromat-Ionenkonzentration ansteigen muß, damit K erhalten bleibt. Umgekehrt muß bei Abnahme der Wasserstoff-Ionenkonzentration die Chromat-Ionenkonzentration ansteigen.

Jede Chromatlösung und jede Dichromatlösung enthält also sowohl Chromat-Ionen als auch Dichromat-Ionen, und das Gleichgewicht zwischen beiden läßt sich durch Veränderung der Wasserstoff-Ionenkonzentration verschieben.

Durchführung b: Man versetzt eine Chrom(III)-salzlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion mit Natriumhydroxidlösung, erhitzt zum Sieden und gibt Bromwasser, Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxid zu.

Ergebnis: Chrom(III)-salz wird zu Chromat oxydiert.

Erläuterung: Chrom(III)-hydroxid $\text{Cr}(\text{OH})_3$ fällt aus und löst sich bei der Oxydation zu Chromat:



grün

gelb

Lichtpausen auf Chrompapier 181

Weißes Schreibpapier, größere Schale, Dunkelkammer, Tuschezeichnung auf Transparentpapier, Kopierrahmen, Schwamm
Gelatine (oder Gummiarabikum), gesättigte Kalium-Chromsulfat-(Chromalaun)lösung, Kaliumdichromatlösung, destilliertes Wasser, Athanol (Äthylalkohol), Methylviolett

Vorbereitende Arbeiten: Man bereitet eine Lösung von 15 g Gelatine, 3 Tropfen kalt gesättigter Chromalaunlösung, 60 ml Kaliumdichromatlösung (1:15) in 120 ml Wasser oder von 12 g Gummiarabicum, 2,5 g Kaliumdichromat und 1 ml Äthanol in 50 ml destilliertem Wasser.

In eine der beiden Lösungen taucht man einen Bogen weißes Schreibpapier und läßt ihn anschließend im Dunkeln trocknen.

Durchführung: Transparentpapier, das mit einer Tuschzeichnung versehen ist, legt man auf das getrocknete Papier und belichtet dieses in einem Kopierrahmen durch die Vorlage mit Sonnenlicht. Zuletzt wäscht man das Papier mit einem Schwamm und warmem Wasser gut aus und trocknet es im Tageslicht.

Ergebnis: Es entsteht ein Negativ der Zeichnung, das verhältnismäßig schwach angefärbt ist. Man kann es mit Methylviolett stärker anfärben.

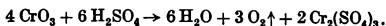
Reaktion von Chromaten mit konzentrierter Schwefelsäure 182

Reagenzglas, Reagenzglashalter, Bunsenbrenner
Chromatlösung, Schwefelsäure (konz.)

Durchführung: Man versetzt eine Chromatlösung mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt anschließend. Die Reaktion kann sehr stürmisch verlaufen, so daß Säure herausgespritzt wird.

Ergebnis: In der Kälte schlägt die Farbe der Lösung in Orange um, wobei sich häufig rote Nadeln von Chrom(VI)-oxid abscheiden. Beim Erhitzen wird die Lösung durch Reduktion zu Chrom(III)-salz unter Sauerstoffentwicklung grün.

Erläuterung:



183 Reduktion von Chromaten und Dichromaten durch Schwefelwasserstoff

2 Reagenzgläser, Schwefelwasserstoffentwickler

Chromatlösung, Dichromatlösung, Schwefelsäure (verd.) oder Salzsäure (verd.)

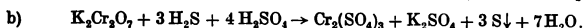
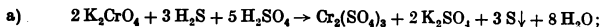
Durchführung: Man säuert

- a) Chromatlösung,
- b) Dichromatlösung

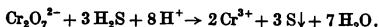
an und versetzt sie mit Schwefelwasserstoff.

Ergebnis: Die Farbe schlägt nach Grün um.

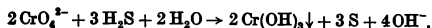
Erläuterung: Schwefelwasserstoff reduziert Chromat und Dichromat in saurer Lösung zu Chrom(III)-salzen, deren Lösungen grün gefärbt sind.



In saurer Lösung liegen zunächst Dichromat-Ionen vor. Diese werden reduziert:



Ist der Säureüberschuß am Anfang nicht groß genug, oder geht man von einer neutralen Lösung aus, so wird sie infolge des Wasserstoff-Ionen-Verbrauches bei der Reduktion alkalisch. Die Reaktion verläuft dann nach der Gleichung:



184 Fällung von Chromat-Ionen durch Bariumchlorid, Bleiäthanat(-azetat), Silbernitrat und Quecksilber(I)-nitrat

Reagenzgläser, Bunsenbrenner

Chromatlösung, Bariumchloridlösung, Bleiäthanatlösung, Silbernitratlösung, Quecksilber(I)-nitratlösung, Lackmuspapier

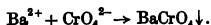
Durchführung: Man versetzt eine Chromatlösung mit

- a) Bariumchloridlösung,
- b) Bleiäthanatlösung,
- c) Silbernitratlösung,
- d) Quecksilber(I)-nitratlösung.

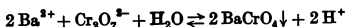
Der Niederschlag d wird anschließend erhitzt.

Ergebnisse:

a) Es entsteht ein gelber Niederschlag von Bariumchromat:

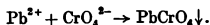


Weiterführung: Die Fällung mit Alkalimetaldichromaten ist sehr unvollständig, da nach der Gleichung:



Wasserstoff-Ionen entstehen. Diese kann man direkt mit Lackmuspapier nachweisen. Das rotgelbe Filtrat färbt Lackmuspapier. Spritzt man das Papier nach erfolgter Reaktion mit einigen Tropfen Wasser ab, so wird das Dichromat entfernt, und die Rötung wird deutlich sichtbar. Die sich bildende starke Säure löst den Niederschlag wieder auf. Die Fällung wird quantitativ, wenn man die Lösung mit Natriumäthanat abpuffert.

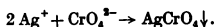
b) Bleiäthanat fällt einen gelben Niederschlag von Bleichromat:



Bemerkung: Bleichromat ist in Säuren mit Ausnahme von Salpetersäure weniger löslich als Bariumchromat. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Bei Anwendung von Bleinitrat ist die Fällung jedoch nur dann vollständig, wenn die Lösung mit Natriumäthanat gepuffert ist.

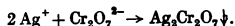
c) Es entsteht ein rotbrauner Niederschlag.

Erläuterung: Neutrale Chromate ergeben eine braunrote Fällung von Silberchromat:

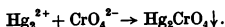


Bemerkung: Der Niederschlag ist in Ammoniak löslich unter Bildung eines Komplexes aus Silber und Ammoniak.

Dichromate ergeben eine dunkelrote Fällung von Silberdichromat:



d) In der Kälte entsteht eine flockige braune Fällung von Quecksilber(I)-chromat:



Beim Erwärmen geht der Niederschlag in kristallines feuerrotes Quecksilber(I)-chromat über.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Chromat thermisch in Chrom(III)-oxid, Sauerstoff und Quecksilber, das sich verflüchtigt.

Vorsicht! Quecksilberdämpfe sind giftig!



Chromat-Nachweis durch Wasserstoffperoxid 185

Reagenzglas

Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure (verd.), Äthoxyäthan (Diäthyläther), Chromatlösung

Durchführung: Man säuert Wasserstoffperoxid mit verdünnter Schwefelsäure an, überschichtet mit Äthoxyäthan und gibt einige Tropfen Chromatlösung zu.

Ergebnis: Wasserstoffperoxid oxydiert Chromate in schwefelsaurer Lösung zu blauem Chromperoxid CrO_5 . Dieses wird beim Durchschütteln in Äthoxyäthan mit blauer Farbe gelöst. Bei einem größeren Zusatz von Wasserstoffperoxid bleibt die blaue Farbe nicht bestehen, da die blaue Verbindung sehr unbeständig ist.

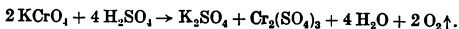
Bemerkung: Bei Gegenwart von nur 0,1 mg Chromsäure je Liter färbt sich die Äthoxyäthanschicht intensiv blau; bei Gegenwart von 0,007 mg Chromsäure je Liter ist die Blaufärbung des Äthoxyäthans eben noch erkennbar.

186 Nachweis fester Chromate im Glühröhrchen

Glühröhrchen, Tiegelzange, Brenner, Holzspan, Reagenzglashalter
Chromate (krist.), Dichromate (krist.), Schwefelsäure (konz.)

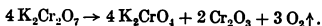
Durchführung a: Man erhitzt feste Chromate mit konzentrierter Schwefelsäure im Glühröhrchen.

Ergebnis: Die Chromate spalten Sauerstoff ab (Nachweis mit glimmendem Span):

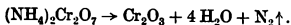
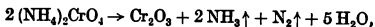
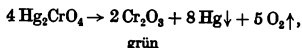


Durchführung b: Man glüht feste Dichromate im Glühröhrchen.

Ergebnis: Die Dichromate nichtflüchtiger Metalloxide gehen hierbei in Chromate und Chrom(III)-oxyd über und spalten ebenfalls Sauerstoff ab:



Bemerkung: Die Chromate und Dichromate des Quecksilbers und des Ammoniaks zerfallen:



Die beiden letzten Reaktionen verlaufen unter Feuererscheinung.

Mangan

Nachweis von Mangan

Zu den Nachweisreaktionen eignet sich eine Lösung, die

a) 5 g Mangan(II)-chlorid-tetrahydrat $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, oder

b) 5,5 g Mangan(II)-sulfat-tetrahydrat $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

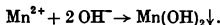
in 500 ml Lösung enthält. Die Lösungen der Mangan(II)-salze sehen blaßrosa aus.

Reagenzgläser, Bunsenbrenner

Mangan(II)-salzlösung, Natronlauge oder Kalilauge, Chlor (oder Brom oder Wasserstoffperoxid), Phosphorsäure

Durchführung: Man versetzt eine Mangan(II)-salzlösung mit Natron- oder Kalilauge.

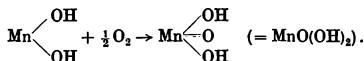
Ergebnis: Es entsteht eine weiße Fällung von Mangan(II)-hydroxid:



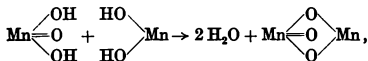
Weiterführung: Einen Teil des Niederschlags läßt man an der Luft stehen.

Ergebnis: Der Niederschlag wird an der Luft braun, wobei sich die Färbung allmählich vertieft.

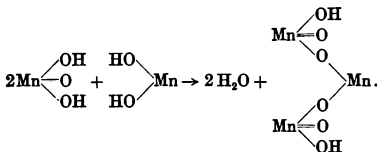
Erläuterung: Der Niederschlag wird zunächst teilweise durch den Sauerstoff der Luft zu manganiger Säure oxydiert, in der das Mangan vierwertig ist:



Die manganige Säure reagiert mit der Base Mangan(II)-hydroxid $\text{Mn}(\text{OH})_2$ unter Salzbildung: es entstehen Manganite:



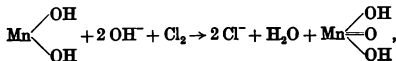
oder



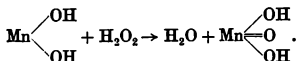
Weiterführung 2: Einen anderen Teil des Niederschlags versetzt man mit Chlor oder Brom oder Wasserstoffperoxid.

Ergebnis: Die Oxydation, die an der Luft allmählich erfolgt, tritt augenblicklich ein.

Erläuterung:



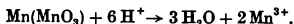
oder



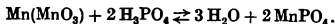
Weiterführung 3: Den Niederschlag von Mangan(II)-manganit $\text{Mn}(\text{MnO}_3)$ der Weiterführung 1 erwärmt man mit starker Phosphorsäure.

Ergebnis: Es bildet sich eine rotviolette Lösung.

Erläuterung: Mangan(II)-manganit kann Mangan(III)-Ionen bilden:



Besonders leicht löst sich der Niederschlag in starker Phosphorsäure; es entsteht eine rotviolette Lösung von Mangan(III)-phosphat:



188 Fällung von Mangan(II)-Ionen durch Ammoniumsulfid

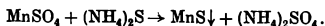
Reagenzglas, Bunsenbrenner

Mangan(II)-salzlösung, Ammoniumsulfidlösung, Ammoniaklösung

Durchführung: Ammoniakalische Mangan(II)-salzlösung wird mit Ammoniumsulfidlösung versetzt.

Ergebnis: Es bildet sich ein fleischfarbener Niederschlag.

Erläuterung:



Bei längerer Berührung mit dem Fällungsmittel oder beim Erwärmen geht er bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen in eine wasserärmere grüne Modifikation über.

189 Fällung von Mangan(II)-Ionen durch Natriumkarbonat und Dinatriumhydrogenphosphat

a) *Reagenzglas*

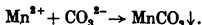
Mangan(II)-salzlösung, Natriumkarbonatlösung

b) *Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Bunsenbrenner*

Mangan(II)-salzlösung, Dinatriumhydrogenphosphat, Salzsäure oder Äthansäure (Essigsäure), Ammoniaklösung

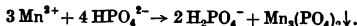
Durchführung a: Man versetzt eine Mangan(II)-salzlösung mit Natriumkarbonatlösung.

Ergebnis: Weißes Mangan(II)-karbonat fällt aus:



Durchführung b: Eine Mangan(II)-salzlösung wird mit einer Lösung von Dinatriumhydrogenphosphat versetzt.

Ergebnis: Mangan(II)-phosphat fällt aus:

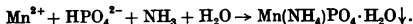


Weiterführung: Man prüft die Löslichkeit des Niederschlags in anorganischen Säuren (z. B. Salzsäure) oder Äthansäure.

Ergebnis: Der Niederschlag ist in anorganischen Säuren und Äthansäure löslich.

Weiterführung: Die schwach saure Lösung des Niederschlags erhitzt man zum Sieden und gibt Ammoniaklösung im Überschuß zu.

Ergebnis: Es scheiden sich blaßrosa gefärbte Schuppen von Mangan(II)-ammoniumphosphat ab:



Erläuterung: Dieses Salz ist in Wasser sehr schwer löslich und kann zur quantitativen Bestimmung des Mangans dienen. Der Niederschlag wird gegläht. Das entstandene Mangannpyrophosphat wird gewogen:



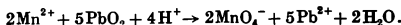
CRUMS Reaktion 190

Erlenmeyerkolben, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Bunsenbrenner, Reagenzgläser
Stark verdünnte Mangan(II)-salzlösung, Blei(IV)-oxid, Salpetersäure (konz.)

Durchführung: Man versetzt eine Lösung, die nur ganz wenig Mangan(II)-salze (kein Mangan(II)-chlorid) enthält, mit manganfreiem (!) Blei(IV)-oxid und konzentrierter Salpetersäure, erhitzt die Lösung zum Sieden, verdünnt anschließend mit Wasser und läßt absetzen.

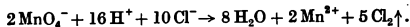
Ergebnis: Nach dem Absetzen des überschüssigen Blei(IV)-oxids erscheint die Flüssigkeit deutlich rotviolett.

Erläuterung: Es hat sich Permanganat gebildet:



Bemerkungen: Diese Reaktion ist äußerst empfindlich; man kann mit ihr noch Massen von 0,005 mg Mangan je Liter nachweisen.

Bei Gegenwart von Chlorid-Ionen versagt die Reaktion, weil dann die Permanganat-Ionen wieder reduziert werden:



Mangannachweis durch die Benzidinblaureaktion 191

Tüpfelpapier, Glasstab

Mangan(II)-salzlösung, Natronlauge (verd.), äthansäure (essigsäure) 4,4-Diaminodiphenyl- (Benzidin-)lösung

Durchführung: Auf Tüpfelpapier wird ein Tropfen Mangan(II)-salzlösung mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt und mit äthansaurer 4,4-Diaminodiphenyl-lösung angetüpfelt.

Ergebnis: Auf dem Papier entsteht ein blauer Fleck.

Erläuterung: Das frisch gefällte Mangan(II)-hydroxid wird durch den Sauerstoff der Luft zu Mangan(IV)-hydroxid $\text{MnO}(\text{OH})_2$ oxydiert. Diese wirkt oxydierend auf Benzidin und bildet eine blaugefärbte Verbindung (Benzidinblau).

Bemerkung: Blaufärbung zeigt nur dann Mangan an, wenn andere Oxydationsmittel nicht zugegen sind.

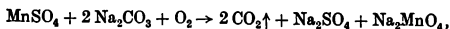
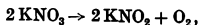
192 Mangannachweis in der Schmelze

*Porzellanscherben oder Porzellantiegel, Dreifuß, Tondreieck, Bunsenbrenner, Reagenzglas
Manganverbindungen, Äthansäure (Essigsäure) oder Schwefelsäure (verd.), Natriumkar-
bonat, Kaliumnitrat*

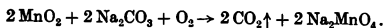
Durchführung: Man schmilzt Manganverbindungen mit 3 Teilen Natriumkarbonat und 2 Teilen Kaliumnitrat auf einem Porzellanscherben (oder bei größeren Massen in einem Porzellantiegel) zusammen; hierbei darf das Schmelzen nicht zu früh abgebrochen werden.

Ergebnis: Es entsteht eine grüne Schmelze.

Erläuterung: Das Mangan(II) beziehungsweise Mangan(IV) wird zu Mangan(VI) in Form von Natriummanganat oxydiert:



oder



Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich. Die grüne Schmelze entsteht bereits durch Bruchteile eines Milligramms einer Manganverbindung.

Weiterführung: Man löst die Schmelze in Wasser.

Ergebnis: Das Manganat löst sich mit grüner Farbe.

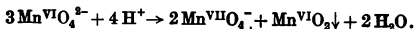
Weiterführung: Man säuert die Lösung mit Äthansäure oder verdünnter Schwefelsäure an.

Ergebnis: Die Lösung wird vorübergehend rotviolett.

Erläuterung: Es bildet sich Permanganat. Gleichzeitig scheidet sich ein brauner Niederschlag von Mangan(IV)-oxid ab:



oder



Dieser Vorgang ist eine typische Disproportionierung. Eine mittlere Wertigkeitsstufe (hier Mn^{VI}) zerfällt in eine höhere (Mn^{VII}) und eine niedere (Mn^{IV}).

Eisen, Kobalt, Nickel

Eisen

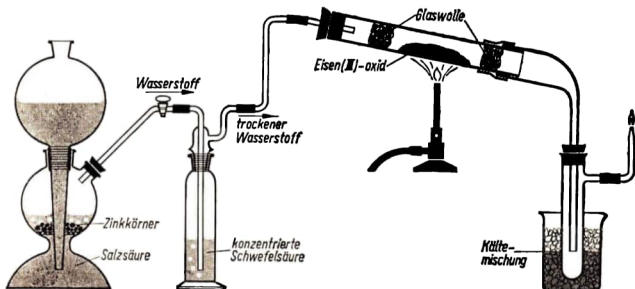
Darstellung von Eisen

Reduktion von Eisen(III)-oxid durch Wasserstoff: Darstellung von pyrophorem Eisen 193

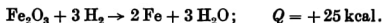
*Wasserstoffentwickler, Vorstoß, Schlauchverbindungsstücke, Verbrennungsrohr, 2 durchbohrte Gummistopfen, rechtwinklig gebogenes und zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, Stativmaterial, Brenner, Filtrierpapier, Abdampfschale, Waschflasche, Becherglas
Eisen(III)-oxid (pulv.), Schwefelsäure (konz.), Kältemischung*

Durchführung: Man füllt ein Verbrennungsrohr mit sehr fein gepulvertem Eisen(III)-oxid (Roteisenstein). Darüber wird getrockneter Wasserstoff geleitet (Abb. 66). Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe entzündet man den Wasserstoff und erhitzt das Eisen(III)-oxid nicht zu stark.

Abb. 66 Reduktion von Eisen(III)-oxid durch Wasserstoff



Ergebnis: Das rote Eisen(III)-oxid wird zum elementaren Eisen reduziert. An den kälteren Stellen der Wand des Verbrennungsrohres setzen sich Wassertröpfchen ab:



Weiterführung: Man wischt mit Filtrierpapier noch vor dem völligen Erkalten das Wasser aus dem Verbrennungsrohr und läßt das entstandene Eisenpulver aus ziemlicher Höhe auf eine Abdampfschale fallen.

Ergebnis: Das Eisen glüht beim Niederfallen auf.

Bemerkung: Meist gelingt der Versuch mit dem käuflichen Eisen(III)-oxidpulver, wenn man mäßig erhitzt. Um ein starkes Erhitzen sicher auszuschließen, kann man statt des Supremaxrohres ein Rohr aus gewöhnlichem Glas verwenden. Man erhitzt bis zur Gelbfärbung der Flamme und geht danach mit der Temperatur noch weiter herunter.

Falls der Versuch mit dem vorhandenen Eisen(III)-oxid nicht gelingt, fällt man Eisen(III)-hydroxid aus Eisen(III)-chlorid mit Natronlauge, filtriert den Niederschlag, wäscht ihn mit destilliertem Wasser und trocknet ihn im Trockenschrank oder durch vorsichtiges Erhitzen im Porzellantiegel.

194 Reduktion von Eisen(III)-oxid durch Kohlenmonoxid

Mit Kohlenmonoxid gefüllter Gasbehälter, Waschflasche mit konzentrierter Natronlauge, 2 Waschflaschen mit Barytwasser, Stativ, Verbrennungsrohr, Bunsenbrenner mit Schlitzaufsatz, Bunsenbrenner, 2 durchbohrte Stopfen, Verbindungsschläuche und -rohre, Glascolle Eisen(III)-oxid

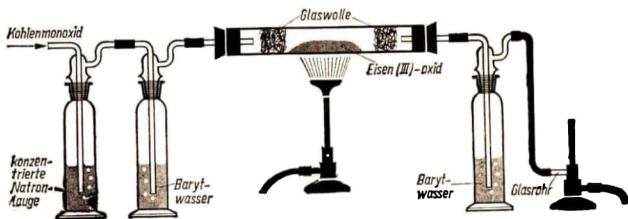
Durchführung: Ein mit Kohlenmonoxid gefüllter Gasbehälter wird über zwei Waschflaschen mit einem waagrecht gelagerten Verbrennungsrohr verbunden (Abb. 67). Die erste Waschflasche enthält konzentrierte Natronlauge, die zweite klares Barytwasser.

Das Ende des Verbrennungsrohres verbindet man mit einer dritten, mit Barytwasser gefüllten Waschflasche und schließt an diese einen Gummischlauch mit kurzem Glasrohr an, das in die Luftzuführung eines Bunsenbrenners einzuführen ist, um überschüssiges Kohlenmonoxid zu verbrennen.

Das Verbrennungsrohr wird mit fein gepulvertem Eisen(III)-oxid gefüllt. Dazu wird von beiden Seiten ein Bausch Glaswolle eingebracht.

Man läßt Kohlenmonoxid durch das Verbrennungsrohr strömen und leitet das entweichende Gas in die Luftzuführung des Brenners, der zuvor an die Gasleitung angeschlossen und in Betrieb gesetzt wurde. Dann erhitzt man das Eisen(III)-oxid mit einem Bunsenbrenner mit Schlitzaufsatz bis zum Farbumschlag und läßt im Kohlenmonoxidstrom erkalten.

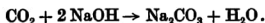
Abb. 67 Reduktion von Eisen(III)-oxid durch Kohlenmonoxid



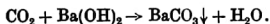
Ergebnis: Bereits nach kurzer Zeit wird das rote Eisen(III)-oxid zu Eisen reduziert. Während das Barytwasser in der Waschflasche vor dem Verbrennungsrohr unverändert bleibt, bildet sich in der Waschflasche hinter dem Verbrennungsrohr ein kräftiger weißer Niederschlag.

Erläuterung: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2 \uparrow; \quad Q = +6 \text{ kcal.}$

Das einströmende Kohlenmonoxid ist frei von Kohlendioxid, da dieses durch die konzentrierte Natronlauge in der ersten Waschflasche herausgewaschen wird:



In der letzten Waschflasche bildet sich ein Niederschlag von Bariumkarbonat:



Er beweist, daß Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxydiert wurde. Die Reduktion von Eisen(III)-oxid zu Eisen zeigt sich bereits äußerlich durch Farbumschlag an.

Bemerkung: Man kann folgende Vergleichsversuche anschließen:

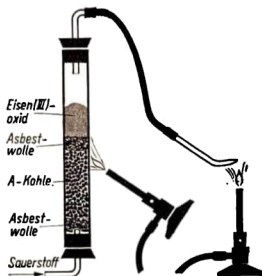
- a) Ein kleiner Teil des Eisen(III)-oxids und das entstandene Eisen werden mit Magneten geprüft; letzteres ist magnetisch.
- b) Ein kleiner Teil des Eisen(III)-oxids und das entstandene Eisen werden mit verdünnter Salzsäure übergossen: Bei der Einwirkung auf Eisen wird Wasserstoff frei (Prüfung durch Entzünden), bei der Einwirkung auf Eisen(III)-oxid hingegen nicht.

Hochofenversuch¹ 195

Sauerstoffflasche oder leistungsfähiger Sauerstoffentwickler mit einem etwa 10 l fassenden Sauerstoffbehälter, dickwandiges Quarzrohr, durchbohrter Stopfen, Stativmaterial, Brenner, Glasrohre, Asbestwolle
Eisen(III)-oxid, Aktivkohle

Abb. 68 Hochofenversuch

Durchführung: In ein möglichst starkwandiges Quarzrohr von etwa 300 mm Länge und 20 mm lichter Weite kommt zunächst eine Schicht lockerer, gut ausgeglühter Asbestwolle. Darauf folgt eine 70 mm hohe Schicht gut ausgeglühter, feinkörniger Aktivkohle. Darüber gibt man eine möglichst dünne Lage Asbestwolle, auf die eine Schicht von etwa 20 mm Eisen(III)-oxid gebreitet wird. Das auf diese Weise gefüllte Rohr wird senkrecht an ein Stativ gespannt (Abb. 68). Dann wird eine Sauerstoffflasche oder ein etwa 10 l fassender, mit Sauerstoff gefüllter Gasbehälter angeschlossen.



¹ Arendt-Dörmer, Technik der Experimentalchemie, Heidelberg 1954, Seite 121.

Man erhitzt die Aktivkohle möglichst unten durch einen schräg gehaltenen Brenner bis zur Glut, erzeugt einen sehr kräftigen Sauerstoffstrom und rückt mit dem Brenner höher, so daß jetzt das Eisen(III)-oxid erhitzt wird. Ist die Zone der Weißglut bis dicht unter den oberen Rand der Kohleschicht gelangt, so daß unverbrauchter Sauerstoff mit dem inzwischen reduzierten Material in Verbindung kommen könnte, wird der Sauerstoffstrom sofort abgestellt. Nach dem Erkalten des Rohres, das durch Benetzen mit Wasser beschleunigt werden kann, läßt sich das entstandene Reduktionsprodukt mit einem Magneten nachweisen.

Bemerkung: Während des Experimentes kann man versuchen, die aus dem oberen Teil des Rohres austretenden Gase zu entzünden. Dies gelingt meist nur so lange, wie man das Eisen(III)-oxid nicht erhitzt. Anderenfalls wird bei der Reduktion des Eisen(III)-oxids das Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxydiert. Noch anschaulicher wird der Versuch, wenn man eine je 5 cm hohe Schicht Aktivkohle ohne Zwischenlagen von Asbestwolle mit Eisenoxid überschichtet. Man braucht dann das Eisenoxid nicht zu erhitzen, da die bei der Reaktion des Kohlenstoffs mit Sauerstoff entstehende Wärme zur Reduktion des Eisenoxids ausreicht.

Nachweis von Eisen

Man verwendet

1. für die Reaktionen mit Eisen(II)-Ionen eine Lösung von 7 g Eisen(II)-sulfat-heptahydrat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oder 10 g Ammoniumeisen(II)-sulfat-hexahydrat (Mohrsches Salz) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf 500 ml Lösung.
Stehen diese Salze nicht zur Verfügung, kann man Eisen durch Abreiben mit Schmirgelpapier und nachfolgende Reinigung mit Filtrierpapier von anhaftendem Oxid befreien und anschließend in verdünnter Salzsäure lösen.
Frisch bereitete Eisen(II)-salzlösungen haben eine schwach grüne Farbe. Ist die Farbe dunkelgrün, so sind bereits Eisen(III)-Ionen mit in der Lösung enthalten;
2. für die Reaktionen mit Eisen(III)-Ionen eine Lösung von 5 g Eisen(III)-chlorid-hexahydrat $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ oder von 9 g Ammoniumeisen(III)-sulfat-dodekahydrat (Eisenalaun), $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ auf 500 ml Lösung.

196 Fällung von Eisen-Ionen durch Alkalilauge und Ammoniaklösung

Reagenzgläser, Stopfen

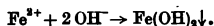
Eisen(II)-salzlösung, Eisen(III)-salzlösung, Alkalilauge, Ammoniak

Durchführung a: Man versetzt

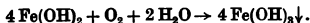
1. Eisen(II)-salzlösung,
 2. Eisen(III)-salzlösung
- mit Alkalilauge.

Ergebnis:

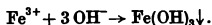
1. Aus Eisen(II)-salzlösung entsteht bei Luftabschluß eine vollständige Fällung von grünlichweißem Eisen(II)-hydroxid:



Bemerkung: An der Luft wird dieses rasch zu rostbraunem Eisen(III)-hydroxid oxydiert:



2. Aus Eisen(III)-salzlösung entsteht eine Fällung von flockigem rostbraunem Eisen(III)-hydroxid:



Bemerkung: Der Niederschlag ist im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich, wird aber in verdünnten Säuren leicht gelöst. Eine Reihe organischer Verbindungen, die Hydroxylgruppen enthalten (z. B. 2,3-Dihydroxybutandisäure, Weinsäure), verhindern die Fällung durch Komplexbildung.

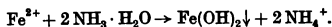
Durchführung b: Eisen(II)- und Eisen(III)-salzlösungen werden mit Ammoniak versetzt.

Ergebnis:

1. In neutraler Eisen(II)-salzlösung entsteht eine unvollständige Fällung von grünlichweißem Eisen(II)-hydroxid.

Bemerkung: Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen unterbleibt die Fällung bei Luftabschluß; an der Luft hingegen entsteht eine Trübung, die erst grün, dann fast schwarz und schließlich braun wird.

Erläuterung:



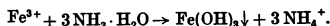
bei Luft-
abschluß

Die Fällung ist unvollständig, weil das bei der Reaktion entstehende Ammonium-Ion die Dissoziation des Ammoniakhydrats zurückdrängt und damit dessen fällende Wirkung verhindert. Dies ist auch der Grund, weshalb bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen die Fällung unterbleibt.

Für die Dissoziation des Ammoniakhydrats gilt die Beziehung $\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = K$. Bei wachsender Ammonium-Ionenkonzentration nimmt die Hydroxid-Ionenkonzentration ab, da K konstant ist. Die Hydroxid-Ionenkonzentration reicht schließlich nicht mehr zur Fällung der Eisen(II)-Ionen als Eisen(II)-hydroxid (Das Löslichkeitsprodukt des Hydroxids wird nicht mehr erreicht!). Anfangs ist nur eine sehr geringe Masse Eisen(II)-hydroxid in der Lösung vorhanden. Dieses wird durch den Sauerstoff der Luft zunächst zu unlöslichem, fast schwarzem Eisen(II, III)-oxidhydrat ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) oxydiert, das schließlich in braunes Eisen(III)-hydroxid übergeht.

2. Es entsteht braunes gallertartiges Eisen(III)-hydroxid, das im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist.

Erläuterung:



Bemerkung: Eisen(III)-hydroxid fällt auch in Gegenwart von Ammoniumsalzen aus; sein Löslichkeitsprodukt ist so klein, daß die Hydroxid-Ionenkonzentration auch

dann noch ausreichend ist. Frisch gefällt, ist es in verdünnter Säure leicht löslich. Beim Glühen geht es unter Wasserabspaltung in Eisen(III)-oxid über, das in verdünnten Säuren schwer löslich ist.

197 Fällung von Eisen-Ionen durch Natriumkarbonat

Reagenzgläser

Eisen(II)-salzlösung, Eisen(III)-salzlösung, Natriumkarbonatlösung

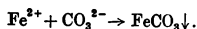
Durchführung: Man versetzt

a) Eisen(II)-salzlösung,

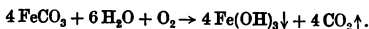
b) Eisen(III)-salzlösung

mit Natriumkarbonatlösung.

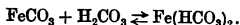
Ergebnis a: Es fällt weißes Eisen(II)-karbonat aus:



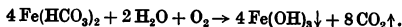
Bemerkung: Der Niederschlag wird infolge Oxydation durch den Sauerstoff der Luft rasch grün und dann braun. Er geht in Eisen(III)-hydroxid über, da Eisen(III)-karbonat als Salz einer schwachen Säure und einer schwachen Base auch in der Kälte vollständig hydrolytisch zerfällt:



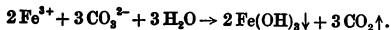
Eisen(II)-karbonat ist in Kohlensäure löslich unter Bildung von Eisen(II)-hydrogenkarbonat:



Diese Verbindung, die fast in allen Eisensäuerlingen vorkommt, wird durch den Sauerstoff der Luft unter Abscheidung von Eisen(III)-hydroxid zersetzt:



Ergebnis b: Es fällt braunrotes Eisen(III)-hydroxid aus:



198 Berliner Blau und TURNBULLS Blau¹

Reagenzgläser, Stopfen

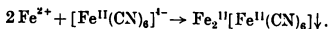
Eisen(II)-salzlösung, Eisen(III)-salzlösung, Kalium-hexazyano-ferrat(II), Kalium-hexazyano-ferrat(III), Salzsäure (konz.), Äthandisäure-(Oxalsäure)-lösung

Durchführung a: Man versetzt eine Eisen(II)-salzlösung mit Kalium-hexazyano-ferrat(II).

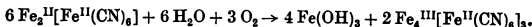
Ergebnis: Aus neutraler oder saurer Eisen(II)-salzlösung entsteht eine weiße Fällung von Eisen(II)-hexazyano-ferrat(II).

¹ Die Reaktionen lassen sich auch als Tüpfelreaktionen auf Tüfelpapier sehr gut durchführen. Den Versuchen kommt im Hinblick auf das Lichtpausverfahren praktische Bedeutung zu.

Erläuterung:



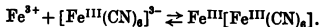
Durch Oxydation wird der Niederschlag an der Luft rasch blau:



Eisen(III)-hexa-
zyanoferrat(II)
(Berliner Blau)

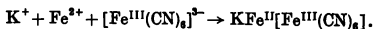
Durchführung b: Eine Eisen(III)-salzlösung wird mit einer Lösung von Kalium-hexazyanoferat(III) versetzt.

Ergebnis: Es bildet sich eine dunkelbraune Lösung von Eisen(III)-hexazyanoferat(III), jedoch keine Fällung:



Durchführung c: Eine geringe Masse Eisen(II)-salzlösung wird mit einer Lösung von Kalium-hexazyanoferat(III) im Überschuß versetzt.

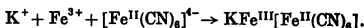
Ergebnis: Es entsteht eine intensiv blau gefärbte Lösung:



Kaliumeisen(II)-hexa-
zyanoferat(III)
(lösliches TURNBULLS
Blau, kolloidal gelöst)

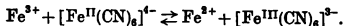
Durchführung d: Eine geringe Masse Eisen(III)-salzlösung wird mit einer Lösung von Kalium-hexazyanoferat(II) im Überschuß versetzt.

Ergebnis: Es entsteht eine intensiv blau gefärbte Lösung:



Kaliumeisen(III)-
hexazyanoferat(II)
(lösliches Berliner
Blau, kolloidal gelöst)

Erläuterung: Die intensiv blaue Färbung der in den Durchführungen c und d entstandenen Lösungen ist auf das Vorkommen von verschiedenwertigem Eisen im gleichen Molekül zurückzuführen; die verschiedenen Wertigkeitsstufen stehen miteinander in einem Gleichgewicht:

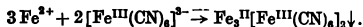


Wahrscheinlich ist Berliner Blau mit TURNBULLS Blau identisch; innerhalb des Gitters findet ein ständiger Valenzwechsel statt, worauf die Färbung zurückzuführen ist.

Durchführung e: Eisen(II)-salzlösung im Überschuß wird mit einer geringen Menge einer Lösung von Kalium-hexazyanoferat(III) versetzt.

Ergebnis: Es bildet sich ein tiefblau gefärbter Niederschlag von TURNBULLS Blau.

Erläuterung:

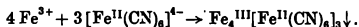


Eisen(II)-hexacyano-
ferrat(III) (unlösliches
TURNBULLS Blau)

Durchführung f: Eisen(III)-salzlösung im Überschuß wird mit einer geringen Masse einer Kalium-hexacyanoferrat(II)-lösung versetzt.

Ergebnis: Es bildet sich ein tiefblauer Niederschlag von unlöslichem Berliner Blau.

Erläuterung:



Eisen(III)-hexacyano-
ferrat(II) (unlösliches
Berliner Blau)

Weiterführung: Man prüft die Löslichkeit des Niederschlags

- a) in Wasser,
- b) in konzentrierter Salzsäure (nachträglich Prüfung durch Verdünnen mit Wasser!),
- c) in Äthandisäure.

Ergebnis:

- a) Der Niederschlag ist in Wasser unlöslich.
- b) Der Niederschlag wird von konzentrierter Salzsäure gelöst; beim nachträglichen Verdünnen fällt er wieder aus.
- c) Der Niederschlag ist in Äthandisäure mit blauer Farbe löslich (blaue Tinte).

Bemerkung: Die Fällungsreaktionen e und f werden in der analytischen Chemie zum Nachweis und zur Unterscheidung von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen benutzt.

199 Nachweis von Eisen(III)-Ionen durch Kaliumthiozyanat (Kaliumrhodanid)

Reagenzgläser

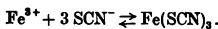
Eisen(II)-salzlösung, Eisen(III)-salzlösung, Kaliumthiozyanat (Kaliumrhodanid)

Durchführung: Man versetzt

- a) Eisen(II)-salzlösung,
 - b) Eisen(III)-salzlösung
- mit einer Lösung von Kaliumthiozyanat.

Ergebnis: Eisen(II)-Ionen reagieren mit Kaliumthiozyanat nicht, Eisen(III)-Ionen hingegen bilden eine blutrote Färbung.

Erläuterung:



rot

Bei größerem Überschuß des Fällungsmittels findet weitere Komplexbildung statt;

es entsteht eine Verbindung, deren Bau dem von Kaliumhexazyanoferat(III) analog ist:



Bemerkung: Die Reaktion gehört zu den empfindlichsten Nachweisen für Eisen(III)-Ionen. Durch organische Hydroxyverbindungen, beispielsweise 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) (Zitronensäure), kann die Reaktion gestört werden, ebenso durch Phosphorsäure und Fluorid-Ionen.

Oxydation von Eisen(II)-salzen zu Eisen(III)-salzen 200

Reagenzgläser

Eisen(II)-salzlösung, Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure, Chlorwasser, Bromwasser, Salpetersäure, Salzsäure, Kaliumchromatlösung, Kaliumpermanganat in saurer Lösung

Durchführung: Man versetzt Eisen(II)-salzlösungen in Reagenzgläsern mit folgenden Oxydationsmitteln:

- a) Wasserstoffperoxid unter Zusatz von Schwefelsäure,
- b) Chlorwasser,
- c) Bromwasser,
- d) Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure,
- e) Kaliumchromatlösung,
- f) angesäuerte Kaliumpermanganatlösung.

Ergebnis: Die hellgrünen Eisen(II)-salzlösungen zeigen einen Farbumschlag in Gelbgrün bis Braungelb.

Erläuterung: Der Farbumschlag zeigt den Übergang in Eisen(III)-salze an. Zum Beispiel:

- a) $2 \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{H}_2\text{O},$
- b) $2 \text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{FeCl}_3,$
- c) $3 \text{FeCl}_2 + \text{HNO}_3 + 3 \text{HCl} \rightarrow 3 \text{FeCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NO}\uparrow.$

Reduktion von Eisen(III)-salzen zu Eisen(II)-salzen 201

Reagenzgläser

Eisen(III)-salzlösung, granuliertes Zink, Salzsäure, Kaliumjodid, schweflige Säure, Natriumthiosulfat, Zinn(II)-chlorid, Stärkelösung

Durchführung: In Reagenzgläsern versetzt man Eisen(III)-salzlösung mit

- a) granuliertem Zink und Salzsäure (es bildet sich naszierender Wasserstoff als Reduktionsmittel),
- b) Kaliumjodid und Stärkelösung,
- c) schweflige Säure,
- d) Natriumthiosulfat,
- e) Zinn(II)-chlorid.

Ergebnis: Durch Farbumschlag zeigt sich schon äußerlich die Reduktion der Eisen(III)-salze zu Eisen(II)-salzen an:

gelb bis gelbbraun → hellgrün.

Erläuterung:

- a) $2 \text{FeCl}_3 + \text{Zn} \rightarrow 2 \text{FeCl}_2 + \text{ZnCl}_2,$
- b) $2 \text{FeCl}_3 + 2 \text{KJ} \rightarrow 2 \text{FeCl}_2 + 2 \text{KCl} + \text{J}_2,$
- c) $2 \text{FeCl}_3 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl},$
- d) $2 \text{FeCl}_3 + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8 + 2 \text{NaCl},$
- e) $2 \text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow 2 \text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4.$

202 Passivierung des Eisens

2 Bechergläser

3 Eisenstäbe (Stricknadeln) oder 3 Eisenblechstreifen, Salpetersäure (konz., Dichte = $1,48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), Schwefelsäure (verd.)

Es empfiehlt sich die Durchführung in einer Küvette mit parallelen, plangeschliffenen Glasplatten und Projektion.

Durchführung: Man taucht zwei blanke Eisenstäbe (Stricknadeln) oder zwei Eisenblechstreifen in konzentrierte Salpetersäure. Daraufhin werden

a) die vorbehandelten Eisenstäbe,

b) ein nicht vorbehandelter Eisenstab

in ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Becherglas getaucht; die Stäbe dürfen sich nicht berühren.

Ergebnis: Am Stab b entwickelt sich Wasserstoff, an den vorbehandelten Stäben hingegen nicht.

Erläuterung: Durch die Vorbehandlung wird das Eisen passiviert. Passivierte Metalle verhalten sich edler, als ihnen ihrer Stellung in der Spannungsreihe nach zukommt. Da Eisen unedler ist als Wasserstoff, müßte es aus Säuren Wasserstoff freisetzen und selbst in Lösung gehen. Passiviertes Eisen zeigt diese Reaktion nicht. Wahrscheinlich beruht die Passivität auf einer besonderen Elektronenkonfiguration an der Oberfläche; zerstört man diese an einer Stelle zum Beispiel durch Schlag oder durch Berührung mit aktivem Eisen (Lokalelementbildung), so ist die Passivität des ganzen Stückes aufgehoben.

Weiterführung: Man läßt einen passivierten und einen nicht vorbehandelten Eisenstab einander berühren.

Ergebnis: Die Passivierung des Eisens ist aufgehoben; an beiden Stäben entwickelt sich Wasserstoff.

Weiterführung: Der zweite passivierte Eisenstab, an dem sich kein Wasserstoff entwickelt, wird durch kräftigen Schlag erschüttert.

Ergebnis: Es entwickelt sich Wasserstoff, die Passivierung des Eisens ist ebenfalls aufgehoben.

Versuch, der mit einfachen Mitteln das Gesetz der Erhaltung der Masse demonstriert.

*Reagenzglas, Stopfen, Waage
Eisenpulver*

Der Versuch erstreckt sich etwa über eine Woche.

Durchführung: Man schwenkt ein Reagenzglas mit Wasser aus und bestreut die feuchte Innenwand mit Eisenpulver. Dann wird das Reagenzglas mit einem Stopfen luftdicht verschlossen (evtl. mit verflüssigtem Paraffin tränken!) und anschließend genau gewogen. Nach ungefähr einer Woche ist das Eisenpulver gerostet. Nunmehr wird das verschlossene Reagenzglas erneut genau gewogen.

Ergebnis: Die Gesamtmasse des Glases ist unverändert geblieben.

Erläuterung: Die Massenzunahme des Eisens beim Rosten wird durch den Massenverlust ausgeglichen, den die Luft im Reagenzglas durch chemische Bindung des Sauerstoffs der Luft an Eisen erfahren hat.

Härten und Anlassen des Stahls 204

*Tiegelzange, Teclubrenner, Bunsenbrenner, Becherglas, Glasplatte, Quarzrohr, Stativ,
2 Stopfen, Gebläsebrenner
Holzkohle (pulv.), gebrauchte Rasierklingen, Blumendraht*

Durchführung a: Man prüft eine gebrauchte Rasierklinge auf ihre Elastizität und macht mit ihr einen Ritzversuch auf einer Glasplatte.

Ergebnis: Die Rasierklinge ist sehr elastisch. Sie ritzt Glas nicht.

Durchführung b: Man erhitzt eine Rasierklinge kräftig etwa 5 Minuten lang in der Flamme eines Teclubrenners. Dann läßt man sie langsam abkühlen, indem sie zunächst in die Spitze der Flamme, dann unmittelbar über die Flamme gehalten wird. Nach dem Erkalten ist die Elastizität der Klinge zu prüfen.

Ergebnis: Die Klinge ist nicht mehr elastisch; sie läßt sich in jede Form biegen.

Durchführung c (Härten des Stahls): Eine andere Rasierklinge wird in der Flamme eines Brenners auf Rotglut erhitzt und in noch glühendem Zustand in kaltes Wasser getaucht, das in einem Gefäß unmittelbar neben dem Brenner steht. Man prüft sie auf ihre Elastizität und versucht, Glas zu ritzen.

Ergebnis: Die Klinge ist spröde wie Glas und bricht, wenn man sie zu biegen versucht. Sie ist so hart, daß man Glas mit ihr ritzen kann.

Durchführung d (Anlassen des Stahls): Die gehärtete Klinge führt man langsam von oben her in die Spitze der Flamme ein, bis sie blau angelaufen ist. Dann zieht man sie sofort aus der Flamme. Anschließend werden Elastizitäts- und Ritzprobe ausgeführt.

Ergebnis: Die Klinge hat ihre frühere Elastizität zurückerlangt. Sie ritzt Glas nicht mehr.

Durchführung e (Schmiedeeisen ist nicht härtbar): Ein etwa 1 mm starker Eisendraht wird in der Flamme eines Brenners auf Rotglut erhitzt und in noch glühendem Zustand in kaltes Wasser getaucht. Man prüft die Elastizität des Drahtes und versucht, Glas zu ritzen.

Ergebnis: Der Draht ist zwar etwas härter geworden, aber er ist weder brüchig, noch ritzt er Glas: Schmiedeeisen ist nicht härtbar.

Durchführung f: Ein Quarzrohr wird auf einer Seite mit einem Stopfen verschlossen. Dann steckt man einige Stücke Eisendraht (Blumendraht) von 0,5 bis 1 mm Stärke in das Rohr und füllt es anschließend völlig mit gut ausgeglühtem Holzkohlepulver. Danach wird auch das andere Ende nicht zu fest verschlossen, das Rohr waagrecht gelagert und nach vorsichtigem Erwärmen 30 Minuten bis 1 Stunde mit einer Gebläseflamme erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man die Drähte heraus, erwärmt sie an der Stelle, an der sie am stärksten erhitzt worden sind, noch einmal in einer Brennerflamme und taucht sie in kaltes Wasser (abschrecken). Dann ist die Elastizität der Drahtstäbe zu prüfen.

Ergebnis: Die Drähte sind spröde und brechen beim Biegen.

Weiterführung: Die spröden Drähte werden angelassen.

Ergebnis: Die Drähte sind durch Anlassen wieder elastisch geworden.

Erläuterung zu Durchführung f: Durch Kohlenstoffaufnahme ist aus dem kohlenstoffarmen Schmiedeeisen Stahl geworden, dessen Eigenschaften durch Härten und Anlassen verändert werden können.

Eisen(II)- und Eisen(III)-verbindungen

205 Elektrolytische Gewinnung von Eisenhydroxid und anderen Hydroxiden¹

*Becherglas, 2 Krokodilklemmen, Verbindungsdrähte, Strommeßgerät, Stellwiderstand, Gleichstromquelle
Kaliumchlorid (oder Natriumchlorid), Kaliumnitrat, Natriumsulfat, Nickelblech, Eisenblech, Kupferblech*

Durchführung: Als elektrische Zelle verwendet man ein Becherglas, füllt dieses mit der Lösung eines Elektrolyten und hängt als Katode ein Nickel- oder Eisenblech und als Anode ein Blech des Metalls ein, dessen Hydroxid durch Elektrolyse gewonnen werden soll.

Die Elektrolyse wird mit einer Gleichspannung von 10 V betrieben. Die Stromdichte wähle man in beiden Elektroden gleich, und zwar soll sie 2 bis 4 A · cm⁻² Elektrodenfläche betragen.

Ergebnis:

Elektrolytlösung	Anode	Bildung von
a) Natriumchlorid oder Kaliumchlorid oder Natriumsulfat oder Kaliumsulfat	Eisenblech	Eisen(II)-hydroxid, weiß

¹ Der Versuch ist besonders als Reihenversuch geeignet.

Elektrolytlösung	Anode	Bildung von
b) Kaliumnitrat	Eisenblech	Eisen(III)-hydroxid, rotbraun
c) Kaliumchlorid oder Natriumchlorid (etwa 20%ige Lösung)	Kupferblech	Kupfer(I)-hydroxid, lehmgelb
d) Natriumsulfat oder Kaliumnitrat	Kupferblech	Kupfer(II)-hydroxid, hellblau
e) Kaliumchlorid	Nickelblech	Nickel(II)-hydroxid, apfelgrün

In entsprechender Weise lassen sich auch die Hydroxide von Blei, Zink, Kadmium, Aluminium und Magnesium gewinnen.

Erläuterung (am Beispiel des Systems $Ni/NaCl/Fe$): An der Nickel-Katode wird die Lösung alkalisch, da Wasserstoff-Ionen entladen werden (keine Natrium-Ionen, da Wasserstoff edler als Natrium ist!) und Hydroxid-Ionen in der Lösung verbleiben. Die Eisenanode sendet Eisen(II)-Ionen in Lösung; diese wandern zur Katode und werden in dem alkalischen Milieu als Eisen(II)-hydroxid gefällt. Bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln, zum Beispiel Kaliumnitrat, wird Eisen(II)-hydroxid zu Eisen(III)-hydroxid oxydiert.

Oxydation von Eisen(II)-sulfatlösung durch Salpetersäure 206

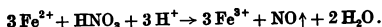
Dieser Versuch dient als Vorbereitung auf den Nitrat-Nachweis mit Eisensulfat.

*Erlenmeyerkolben (100 ml), Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Bunsenbrenner
Eisen(II)-sulfatlösung, Schwefelsäure (verd.), Salpetersäure (konz.)*

Durchführung: In einen Erlenmeyerkolben bringt man 10 ml einer verdünnten Eisen(II)-sulfatlösung und säuert sie mit verdünnter Schwefelsäure an. Dann wird ganz allmählich konzentrierte Salpetersäure zugesetzt und die Flüssigkeit danach zum Sieden erhitzt.

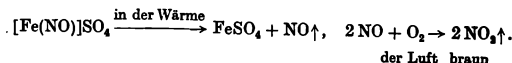
Ergebnis: Die Flüssigkeit nimmt eine dunklere Farbe an und wird bei weiterem Salpetersäurezusatz violettbraun. Gibt man weiter Salpetersäure hinzu und erwärmt dann, so schäumt die Flüssigkeit stark auf. Es entweichen rote Dämpfe von Stickstoffdioxid, während die violettbraune Lösung die gelbe Farbe der Eisen(III)-sulfatlösung annimmt.

Erläuterung: Salpetersäure wird durch Eisen(II)-sulfat in schwefelsaurer Lösung zu Stickstoffmonoxid (Stickoxid) reduziert:



Das Stickstoffmonoxid bildet mit noch nicht oxydierten Eisen(II)-Ionen als violettbraune Anlagerungsverbindung Nitrosyleisen(II)-sulfat $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$. Dieses zerfällt in der Wärme unter Stickstoffmonoxidabspaltung, so daß auch diese Eisen-Ionen

oxydiert werden können. Dann ist die Lösung gelb. Stickstoffmonoxid wird schließlich durch den Sauerstoff der Luft zu Stickstoffdioxid oxydiert.



207 Reduktion von Eisen(III)-salzen durch Metalle¹

Ein Farbumschlag zeigt, daß eine Reduktion erfolgt ist.

3 Erlenmeyerkolben (100 ml), Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Bunsenbrenner
Eisen(III)-chloridlösung, Eisenpulver, Salzsäure (verd.), Zinkstaub, Kupferpulver

Durchführung: Man versetzt in drei Erlenmeyerkolben je 25 ml Eisen(III)-chloridlösung mit je 25 ml verdünnter Salzsäure, schüttet

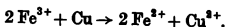
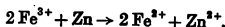
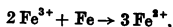
- a) Eisenpulver,
- b) Zinkstaub,
- c) pulverförmiges Kupfer

in die Flüssigkeit und erwärmt die Kolben schwach auf dem Asbestdrahtnetz. (Für die Untersuchung c soll die Eisen(III)-chloridlösung ziemlich konzentriert sein.)

Ergebnis: a) und b) Unter Wasserstoffentwicklung (Prüfung des entweichenden Gases!) geht die rotgelbe Farbe der Eisen(III)-salzlösung in die blaßgrüne des Eisen(II)-Ions über.

c) Das Kupfer wird aufgelöst, während die Farbe der Lösung in Grün übergeht.

Erläuterung:



208 Reduktion von Eisen(III)-sulfatlösung durch Metalle

Kolben (150 ml), 2 Kolben (100 ml), Trichter, Filtrierpapier, Reagenzgläser
Eisen(III)-chloridlösung, Ammoniaklösung (verd.), Schwefelsäure (verd.), Eisenpulver, Zinkpulver

Durchführung: In einem Kolben (150 ml) wird Eisen(III)-chloridlösung mit überschüssiger Ammoniaklösung gefällt. Dann läßt man den Niederschlag absetzen, trennt ihn durch Dekantieren von der Flüssigkeit, wäscht ihn aus und dekantiert abmehls. Anschließend wird der braune Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf zwei Kolben verteilt. In Kolben 1 bringt man Eisenpulver, in Kolben 2 Zinkpulver. Nach einiger Zeit filtriert man von überschüssigem Eisenbeziehungsweise Zinkpulver ab.

¹ Der Versuch eignet sich wegen seiner Einfachheit auch als Reihübung.

Ergebnis: Die ursprünglich rotbraune Flüssigkeit hat in beiden Fällen eine blaßgrüne Farbe angenommen.

Erläuterung: Eisen(III)-Ionen werden zu Eisen(II)-Ionen reduziert.

Eisenkarbonat und Eisenhydrogenkarbonat 209

Kohlendioxidentwickler, Sauerstoffentwickler, Erlenmeyerkolben (500 ml), dreifach durchbohrter Stopfen, Tropftrichter, Glasrohr (nach Abb. 69), Schlauchverbindungen, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Stehkolben, 2 Erlenmeyerkolben, Standzylinder, Waschflasche Ammoniumeisen(II)-sulfat-hexahydrat (Mohrsches Salz), Natriumhydroxid (fest), Natriumchloridlösung (konz.), Barytwasser, destilliertes Wasser

Vorbereitende Arbeiten: Ein Erlenmeyerkolben (500 ml) wird mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein Tropftrichter mit Hahn, ein Gas-

einleitungs- und ein Gasableitungsrohr geführt sind (Abb. 69). Das Einleitungsrohr reicht fast bis zum Boden des Kolbens und ist dort leicht nach oben gebogen. Man verbindet es mit dem Kohlendioxidentwickler.

Das Ableitungsrohr beginnt oben im Kolben, ist zweimal rechtwinklig gebogen und reicht auf den Grund eines Standzylinders, der mit konzentrierter Natriumchloridlösung gefüllt wird. Man löst a) 2,5 g Ammoniumeisen(II)-sulfat-hexahydrat (MOHRsches Salz) in 250 ml zum Sieden erwärmten destillierten Wasser und b) 1,2 g Natriumhydroxid in 50 ml

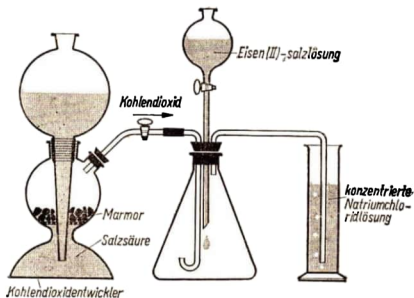


Abb. 69 Darstellung von Eisen(II)-karbonat und Eisen(II)-hydrogenkarbonat

zum Sieden erwärmten destillierten Wasser. Inzwischen verdrängt man aus dem leeren Erlenmeyerkolben die Luft durch Kohlendioxid.

Durchführung: Die Eisen(II)-salzlösung wird durch den Tropftrichter rasch in den Erlenmeyerkolben gefüllt und die Natronlauge zugegeben.

Ergebnis: Es entsteht ein weißer Niederschlag von Eisen(II)-hydroxid, der mitunter etwas grünlich aussieht.

Weiterführung: Nun regelt man den Kohlendioxidstrom so, daß nur wenige Gasblasen im Standzylinder emporperlen.

Ergebnis: Nach kurzer Zeit hat sich der gebildete Niederschlag gelöst; die Lösung ist schwach grün.

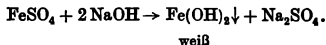
Weiterführung: Nunmehr wird der Kohlendioxidentwickler durch einen Sauerstoff-

entwickler ersetzt, der über eine mit Barytwasser gefüllte Waschflasche mit dem Erlenmeyerkolben verbunden wird. Nachdem das Kohlendioxid im Erlenmeyerkolben durch Sauerstoff verdrängt ist, wird der Standzylinder am Ende des Apparates gegen einen zweiten ausgewechselt, der zur Hälfte mit Barytwasser gefüllt ist.

Ergebnis: Die Lösung im Erlenmeyerkolben wird braun, und bald entsteht ein brauner Niederschlag. Gleichzeitig wird das Barytwasser im Standzylinder getrübt.

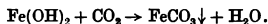
Erläuterung:

a) Natronlauge fällt unter Luftabschluß Eisen(II)-Ionen als weißes Eisen(II)-hydroxid:

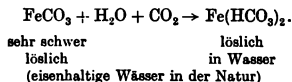


Durch das Sieden des destillierten Wassers soll verhindert werden, daß der Sauerstoff der Luft darin gelöst bleibt. Wenn der Niederschlag grünlich erscheint, so ist noch Sauerstoff vorhanden, und es findet eine teilweise Oxydation zu Eisen(III)-Ionen statt.

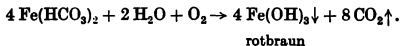
b) Beim Einleiten von Kohlendioxid bildet sich weißes Eisen(II)-karbonat:



c) Das Eisen(II)-karbonat wird durch überschüssiges Kohlendioxid bei Anwesenheit von Wasser zu Eisen(II)-hydrogenkarbonat gelöst:



d) Durch Einleiten von Sauerstoff wird Eisen(II)-hydrogenkarbonat in Eisen(III)-hydroxid verwandelt:



Zunächst entsteht das unbeständige Eisen(III)-karbonat; als Salz einer schwachen Säure und einer schwachen Base ist es vollständig hydrolysiert. Man erhält daher Eisen(III)-hydroxid.

Bemerkung: Diese Reaktion läuft beispielsweise auch beim Ausfällen von schleimigen rotbraunen Massen in Wassergräben ab und wird benutzt, um den Eisengehalt in Trink- und Industrierwasser durch Belüftung in Rieselanlagen zu beseitigen.

210 Sauerstoffentwicklung aus Kalium-hexazyanoferrat(III) und Bariumperoxid

Diese Reaktion läßt sich zu einer gleichförmig und ruhig verlaufenden Sauerstoffentwicklung benutzen.

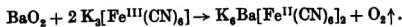
a) *Reagenzgläser, Holzspan*

Kalium-hexazyanoferrat(III) (rotes Blutlaugensalz), Bariumperoxid

b) Erlenmeyerkolben, dreifach durchbohrter Stopfen, Standzylinder, Tropftrichter, Gasableitungsrohr, pneumatische Wanne, einige Standzylinder, Sicherheitsrohr
 Kalium-hexazyanoferat(III) (rotes Blutlaugensalz), Bariumperoxid

Durchführung a: In einem Reagenzglas mischt man 1 g Bariumperoxid mit einer konzentrierten Lösung von 2,0 g Kalium-hexazyanoferat(III) in Wasser.

Ergebnis: Bariumperoxid reagiert mit dem Kalium-hexazyanoferat(III) unter Abgabe seines gesamten Sauerstoffs:



Barium- peroxid	Kalium-hexa- zyanoferat(III)	Kaliumbarium- hexazyanoferat(II)	Sauer- stoff
--------------------	---------------------------------	-------------------------------------	-----------------

Durchführung b: Man füllt 12 g Bariumperoxid in einen Erlenmeyerkolben, gießt etwas Wasser nach und vermengt beides durch Umschütteln zu einem Brei. Dann

verschließt man den Kolben mit einem dreifach durchbohrten Stopfen, durch dessen Bohrungen ein Sicherheitsrohr, ein Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr geführt sind (Abb. 70). Das Sicherheitsrohr taucht in einen hohen, mit Wasser gefüllten Standzylinder. Den Tropftrichter füllt man mit einer möglichst gesättigten Lösung von Kalium-hexazyanoferat(III), die man durch Auflösen von 30 g des Salzes in 100 ml Wasser erhält. Das Gasableitungsrohr in der dritten Bohrung führt man in eine pneumatische Wanne; es dient zum Füllen von Standzylindern. Nun läßt man die Lösung von Kalium-hexazyanoferat(III) in den Kolben fließen.

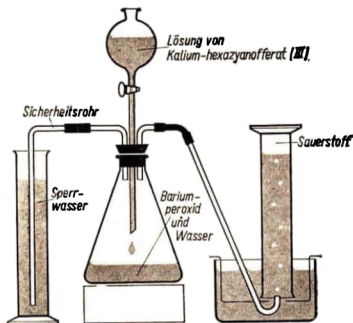


Abb. 70 Sauerstoffentwicklung aus Bariumperoxid und Kalium-hexazyanoferat(III)

Ergebnis: Sofort beginnt eine ruhige, gleichmäßige Gasentwicklung.

Bemerkung: Aus den angegebenen Reagenzienmengen der Durchführung b gewinnt man etwa 1 Liter Sauerstoff. Die Entwicklung ist gleichmäßiger als bei der Zersetzung von Kaliumchlorat.

Das Lichtpausverfahren (Blaudruck) 211

2 Bechergläser, weißes Zeichenpapier, Spannbrett, Reißzwecken, Tuschzeichnung auf Transparentpapier, Wasserbecken, Dunkelkammer, Pinsel oder Schwamm
 Kalium-hexazyanoferat(III) (rotes Blutlaugensalz), Ammoniumeisen(III)-salz der 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) (Ammoniumeisen(III)-zitrat), destilliertes Wasser

Vorbereitende Arbeiten: Man löst

a) 4,5 g Kalium-hexazyanoferat(III) in 50 ml destilliertem Wasser,
b) 12,5 g Ammonium-eisen(III)-salz der 2-Hydroxypropantrikarbonsäure-(1,2,3) in 50 ml destilliertem Wasser und mischt dann beide Lösungen im Dunkeln. In der Dunkelkammer streicht man die Mischung mit einem Pinsel oder Schwamm auf einen Bogen Zeichenpapier, den man vorher auf ein Spannbrett aufgezweckt hat, und läßt den Überzug im Dunkeln trocknen.

Durchführung: Das vorbereitete Papier wird mit einem Blatt Transparentpapier überspannt, auf dem sich eine Tuschzeichnung befindet. Dann ist das Papier drei Minuten im Sonnenlicht oder eine Minute bei Magnesiumlicht zu belichten. Anschließend taucht man den Bogen in der Dunkelkammer in Wasser und läßt ihn einige Minuten zum Fixieren der Zeichnung darin liegen.

Ergebnis: Die Zeichnung erscheint weiß auf blauem Grund.

Erläuterung: Das Eisen(III)-salz wird durch Lichteinwirkung zu Eisen(II)-salz reduziert. Dieses setzt sich mit Kalium-hexazyanoferat(III) zu unlöslichem TURNBULLS Blau um. Hierdurch werden alle vom Licht getroffenen Stellen blau gefärbt, während die Stellen unter den Tuschzeichnungen keine Farbveränderung zeigen. Die unbelichteten Salze werden durch das nachfolgende Wässern aus der Schicht herausgelöst, so daß der weiße Papieruntergrund sichtbar wird. Dieses Verfahren wird zur Vervielfältigung von technischen Zeichnungen häufig angewendet.

212 Beseitigung frischer Rost- und Tintenflecke

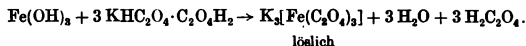
2 Bechergläser, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Bunsenbrenner

Eisen(III)-chloridlösung, Ammoniaklösung, Kaliumtetrooxalat (übersaures Kaliumoxalat), Stoffreste, Eisengallus-Tinte, Chlorkalklösung

Durchführung a: Eisen(III)-chloridlösung wird mit Ammoniaklösung versetzt. Nach dem Absetzen beseitigt man die überstehende Flüssigkeit durch Dekantieren und erwärmt den rostbraunen Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Kaliumtetrooxalat.

Ergebnis: Der Niederschlag löst sich zu einer schwach grün gefärbten Flüssigkeit. Man kann daher mit erwärmter Äthandiatlösung frische Rostflecke aus Stoffen entfernen (Versuch!)

Erläuterung: Eisen(III)-oxid und Eisen(III)-hydroxid lösen sich in warmer Kaliumtetrooxatlösung (übersaures Kaliumoxalat) $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu Oxalatoferat(III)-Komplexen, zum Beispiel:



Durchführung b (Wirkung der Kaliumtetrooxatlösung auf Tintenflecke): Ein blauer Tintenfleck auf einem weißen Stoffrest wird mit warmer Kaliumtetrooxatlösung behandelt.

Ergebnis: Die Farbe des Tintenfleckes schlägt von schwarzblau nach hellblau um.
Erläuterung: Die Eisenverbindungen des Tintenfarbstoffes sind in Lösung gegangen, während die Teerfarbstoffe zurückgeblieben sind.

Weiterführung: Der Fleck wird mit Chlorkalk nachbehandelt.

Ergebnis: Chlorkalk ergibt, in Wasser gelöst, hypochlorige Säure (unterchlorige Säure) HOCl , die unter Sauerstoffabspaltung in Salzsäure übergeht; der Sauerstoff in statu nascendi bleicht auch den Teerfarbstoff aus.

Herstellung von Kalium-dioxalatoferrat(II) 213

Der Versuch dient zur Vorbereitung des Versuches 214, in dem Kalium-dioxalatoferrat(II) zersetzt wird, und des Versuches 215, der die Reduktionswirkung der Verbindung zeigt.

2 Reagenzgläser, Bunsenbrenner

Kaliumhydrogenoxalat (saures Kaliumoxalat), Eisen(II)-sulfat (krist.), Schwefelsäure, destilliertes Wasser

Durchführung: Man füllt in ein Reagenzglas etwa 1 cm hoch Kaliumhydrogenoxalatpulver und löst dieses unter Erhitzen in 15 ml destilliertem Wasser.

In ein zweites Reagenzglas füllt man etwa 1 cm hoch Eisen(II)-sulfat. Danach gibt man einige Tropfen Schwefelsäure und 15 ml destilliertes Wasser zu und erhitzt ebenfalls, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann gießt man beide Lösungen zusammen.

Ergebnis: Es bildet sich ein gelber Niederschlag des komplexen Kalium-dioxalatoferrat(II) $\text{K}_2[\text{Fe}^{II}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

Zersetzung von Kalium-dioxalatoferrat(II) 214

Der Versuch eignet sich besonders zur Gewinnung von pyrophorem Eisen.

Schwerschmelzbares Reagenzglas, Reagenzglashalter, Bunsenbrenner, Wattebausch
Kalium-dioxalatoferrat(II) (Herstellung in Versuch 213)

Durchführung: Im Anschluß an Versuch 213 gießt man die Flüssigkeit von dem Kalium-dioxalatoferrat(II)-niederschlag ab (Weiterverwendung in Versuch 215), bringt diesen in ein schwerschmelzbares Reagenzglas und erhitzt ihn in der Brennerflamme bis einzelne Stellen des Niederschlags schwarz werden. Nun verschließt man das Reagenzglas lose mit einem Wattebausch und erhitzt kräftig weiter, bis der ursprünglich gelbe Niederschlag vollkommen dunkel geworden ist.

Ergebnis: Es ist ein sehr feines Eisenpulver entstanden.

Weiterführung: Man schüttet das noch heiße Pulver rasch im Bogen heraus (Raum verdunkeln!).

Ergebnis: Sobald die feinen Eisenteilchen an die Luft kommen, fangen sie Feuer; es entsteht eine Funkengarbe, die im verdunkelten Raum besonders gut zu sehen ist. Es hat sich pyrophores Eisen gebildet.

215 Die Reduktionswirkung von Kalium-dioxalatoferrat(II)-Lösung

Reagenzglas

Kalium-dioxalatoferrat(II)-Lösung (Versuche 213, 214), Silbernitratlösung, Ammoniaklösung

Durchführung: Zu einer Lösung von Kalium-dioxalatoferrat(II) (die in Versuch 214 von dem Niederschlag abgegossen wurde) gibt man ein kleines Volumen Silbernitratlösung und setzt etwas Ammoniaklösung zu.

Ergebnis: Silbernitrat wird zu schwarzem Silber reduziert.

Bemerkung: Wegen dieser Reduktionswirkung wird Kalium-dioxalatoferrat(II)-Lösung bisweilen als fotografischer Entwickler verwendet. Die Lösung färbt sich an der Luft ziemlich rasch grün, wobei Kalium-trioxalatoferrat(III) $K_3[Fe^{III}(C_2O_4)_3]$ entsteht.

216 Ansetzen eines Oxalatoferratentwicklers für fotografische Schülerversuche¹

2 Enghalsflaschen (500 ml), 2 Bechergläser, 2 Glasstäbe

Kaliumäthandiat (Kaliumoxalat), Eisen(II)-sulfat (krist.), Schwefelsäure (konz.), destilliertes Wasser

Durchführung: Man stellt folgende zwei Vorratslösungen her:

a) 150 g Kaliumäthandiat in 500 ml destilliertem Wasser,

b) 50 g Eisen(II)-sulfat in 500 ml destilliertem Wasser unter Zusatz von 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure.

Beim Ansetzen des Entwicklers gibt man einen Raumteil der Lösung b zu drei bis vier Raumteilen der Lösung a (aber nicht umgekehrt!). Falls sich hierbei eine Trübung oder ein Niederschlag bildet, wird Kaliumäthandiat bis zur Klärung der Lösung zugesetzt.

Anwendung: Der Oxalatoferratentwickler wird ebenso verwendet wie andere fotografische Entwickler. Nach dem Entwickeln spült man die fotografische Platte in Wasser ab, fixiert sie in einer Natriumthiosulfatlösung und wässert sie in fließendem Wasser.

Kobalt

Nachweis von Kobalt

Geeignete Lösungen für die Nachweisreaktionen stellt man her, indem man

a) 6 g Kobalt(II)-chlorid-hexahydrat $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, oder

b) 7,5 g Kobalt(II)-nitrat-hexahydrat $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, oder

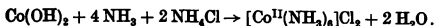
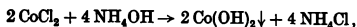
c) 7 g Kobalt(II)-sulfat-heptahydrat $CoSO_4 \cdot 7H_2O$

in Wasser zu 500 ml löst.

¹ Der Oxalatoferratentwickler eignet sich wegen seiner relativ einfachen Zusammensetzung zur Verwendung für Schülerversuche; seine Reduktionswirkung kann man durch Stehenlassen der Entwicklerlösung an der Luft leicht zeigen (Farbumschlag!).

mittels oder bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen zu einem braungefärbten Amminkobalt(II)-komplexsalz gelöst werden. Die Amminkobalt(II)-komplexverbindung ist wenig beständig und geht bei längerem Stehen an der Luft in rotgefärbte Amminkobalt(III)-salze über, beispielsweise in Hexamminkobalt(III)-chlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

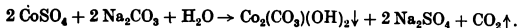
Erläuterung:



Das braune Hexamminkobalt(II)-chlorid $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ wird an der Luft zu dem roten Hexamminkobalt(III)-chlorid $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ oxydiert.

Durchführung c: Man versetzt Kobalt(II)-salzlösung im Reagenzglas mit Alkalimetallkarbonaten.

Ergebnis und Erläuterung: Alkalimetallkarbonate fällen bläuliche oder rötliche Niederschläge von basischen Salzen wechselnder Zusammensetzung, zum Beispiel:



218 Verhalten der Kobaltsalzlösungen gegenüber Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid

Reagenzgläser, Schwefelwasserstoffentwickler

Kobalt(II)-salzlösung, Salzsäure (verd.), Natriumäthanat (Natriumazetat), Ammoniumsulfidlösung

Durchführung a: Man leitet Schwefelwasserstoff in

a) eine mit Salzsäure angesäuerte,

b) eine neutrale,

c) eine neutrale und mit Natriumäthanat versetzte Kobalt(II)-salzlösung.

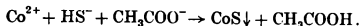
Ergebnis: Schwefelwasserstoff fällt Kobaltsulfid

a) aus anorganisch-saurer Lösung nicht,

b) aus neutraler Lösung wenig,

c) aus neutraler, mit Natriumäthanat versetzter Lösung unvollständig.

Erläuterung: Es entsteht ein schwarzer Niederschlag von Kobalt(II)-sulfid:



Durchführung b: Eine Kobalt(II)-salzlösung wird mit Ammoniumsulfid versetzt.

Ergebnis: Es entsteht eine schwarze Fällung von Kobalt(II)-sulfid.

Erläuterung: Durch Ammoniumsulfid kann eine quantitative Fällung von Kobalt(II)-sulfid erreicht werden. Kobalt(II)-sulfid kann ähnlich wie Nickelsulfid kolloidal gelöst bleiben.

219 Fällung von Kobalt(II)-Ionen durch Zyanid

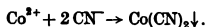
Reagenzgläser, Bunsenbrenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Abdampfschale

Kobalt(II)-salzlösung, Kaliumzyanid- (oder Natriumzyanid-)lösung

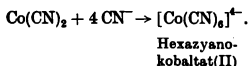
Durchführung: Eine neutrale Kobalt(II)-salzlösung wird tropfenweise mit Kaliumzyanidlösung versetzt. Dann gibt man Kaliumzyanid im Überschuß zu und erwärmt die entstehende Lösung in einer Abdampfschale an der Luft.



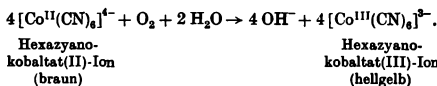
Ergebnis: Zunächst entsteht eine rotbraune Fällung von Kobalt(II)-zyanid:



Diese löst sich im Überschuß des Fällungsmittels in der Kälte mit brauner Farbe zu Kalium-hexazyanokobaltat(II):



Beim Erwärmen der neutralen braunen Lösung an der Luft erfolgt die Oxydation des Hexazyanokobaltat(II)-Ions zum Hexazyanokobaltat(III)-Ion:



Das Hexazyanokobaltat(III)-Ion ist ein sehr beständiger Komplex, der kaum dissoziiert, Ammoniumsulfid fällt daraus kein Kobaltsulfid und Natronlauge kein Kobalt(III)-hydroxid.

Einwirkung von Ammoniumthiozyanat auf Kobaltsalzlösungen 220

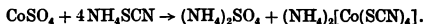
Reagenzgläser

Kobalt(II)-salzlösung, Ammoniumthiozyanat (Ammoniumrhodanid), Pentanol (Amylalkohol), Äthoxyäthan (Diäthyläther)

Durchführung: Man versetzt eine neutrale Kobalt(II)-salzlösung mit einer kalt-gesättigten Lösung von Ammoniumthiozyanat und schüttelt die Lösung mit einem Pentanol-Äthoxyäthan-Gemisch (1 : 10) aus.

Ergebnis: Die Lösung färbt sich intensiv blau; die Färbung geht beim Ausschütteln mit Pentanol-Äthoxyäthan-Gemisch in die weniger dichte Pentanol-Äthoxyäthan-Schicht über.

Erläuterung: Es bildet sich das intensiv blau gefärbte, lösliche Diammonium-tetra-thiozyanatokobaltat(II):



Bemerkung: Die Reaktion ist sehr empfindlich und noch deutlich erkennbar, wenn die Lösung nur 0,00133 mg Kobalt je Liter enthält. Die Reaktion kommt in verdünnten Lösungen von Ammoniumthiozyanat nicht zustande! Bei Zusatz (oder Anwesenheit) von zuviel Wasser geht die blaue Färbung in die rote Farbe des wasserhaltigen Kobaltsalzes über. Daher empfiehlt sich das Ausschütteln mit dem Pentanol-Äthoxyäthan-Gemisch, das typisch blau gefärbt wird.

221 Kobaltfällung durch Kaliumnitrit¹

Reagenzgläser, Glasstab

Kobalt(II)-salzlösung, Äthansäure (verd., Essigsäure), Lackmuspapier, Kaliumnitrit

Durchführung: Eine mit Äthansäure versetzte Kobalt(II)-salzlösung wird mit einer kaltgesättigten Kaliumnitritlösung vermischt.

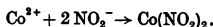
Ergebnis: Aus konzentrierten Kobaltsalzlösungen entsteht sofort eine gelbe, kristalline Fällung; aus verdünnten Lösungen entsteht die Fällung erst nach längerem Stehen (Kratzen der Gefäßwand mit einem Glasstab).

Erläuterung: Es bildet sich ein gelber Niederschlag von Kalium-hexanitrokobaltat(III). (Das entsprechende Natriumsalz ist leicht löslich, weswegen die Fällung auch zum Nachweis und zur quantitativen Abscheidung von Kalium-Ionen dient.)

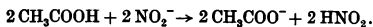


Die Reaktion verläuft in folgenden Phasen:

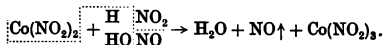
a) Es bildet sich Kobalt(II)-nitrit:



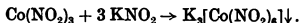
b) Es bildet sich salpetrige Säure:



c) Freie salpetrige Säure oxydiert Kobalt(II)-nitrit zu Kobalt(III)-nitrit:



d) Kobalt(III)-nitrit bildet mit Kaliumnitrit das Komplexsalz Kalium-hexanitrokobaltat(III)



Bemerkungen: Die vollständige Abscheidung von Kobalt(II) als Kalium-hexanitrokobaltat(III) dauert viele Stunden. Man kann die Fällung in wenigen Minuten praktisch vollständig erzwingen, wenn man die mit Äthansäure angesäuerte Versuchslösung, die Kobalt(II)-Ionen und Nickel(II)-Ionen enthalten kann, zuerst mit Kaliumchlorid oder Kaliumnitrat sättigt und dann tropfenweise mit einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrit versetzt. Unter Umschütteln erfolgt die Abscheidung rasch, so daß in etwa 10 Minuten abfiltriert und das Filtrat mit Kalilauge auf Nickel(II)-Ionen geprüft werden kann.

¹ Mit dieser Reaktion können unter anderem kleine Kobaltmassen in Nickelsalzen nachgewiesen werden.

Objektträger, Bunsenbrenner, Tiegelzange, Mikroskop
 Quecksilber(II)-chlorid, Ammoniumthiozyanat, Äthansäure (verd., Essigsäure), Kobalt(II)-salzlösung

Vorbereitende Arbeiten: Man erwärmt 1 g Quecksilber(II)-chlorid und 1 g Ammoniumthiozyanat mit je etwa 1 ml Wasser leicht bis sich die Salze gelöst haben und mischt dann beide Lösungen.

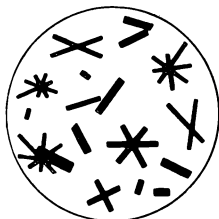


Abb. 71 Kristalle von
 Quecksilber(II)-kobalt(II)-tetrathiozyanat
 unter dem Mikroskop

Durchführung: Ein Tropfen einer Kobalt(II)-salzlösung wird auf einem Objektträger zur Trockne eingedampft, um freie anorganische Säure zu entfernen. Nach dem Erkalten fügt man aber wenig verdünnte Äthansäure zu und versetzt die Lösung mit einem Tropfen der eben hergestellten Reagenzienlösung.

Ergebnis: Es bilden sich rhombische stäbchenförmige blaue Kristalle, durch Verwachsung gekreuzte Figuren nach Art der Malzeichen und schließlich sternchenartige Verwachsungsknäuel (Abb. 71) von Quecksilber(II)-kobalt(II)-tetrathiozyanat $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$.

Kobaltverbindungen

Farbänderungen beim Kobalt(II)-chlorid 223

- Abdampfschale, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Bunsenbrenner
Kobalt(II)-chloridlösung
- Reagenzgläser
Kobalt(II)-chlorid (wasserfrei), Äthanol (Äthylalkohol)
- Reagenzgläser
Kobalt(II)-chloridlösung, Salzsäure (konz.)
- Papier, neue Schreibfeder, Bunsenbrenner, Topf mit siedendem Wasser
Kobalt(II)-chloridlösung
- Abdampfschale, Filtrierpapier, Schere, Trockenschrank, Exsikkator
Kobalt(II)-chlorid

Durchführung a: Eine wäßrige Lösung von Kobalt(II)-chlorid wird in einer Abdampfschale zur Trockne eingedampft.

Ergebnis: Sobald das Wasser verdampft ist, geht die rosarote Farbe der Lösung in das Dunkelblau des wasserfrei kristallisierenden Salzes über.

Weiterführung: Bei Wasserzugabe bildet sich wieder eine rosafarbene Lösung.

Durchführung b: Man löst das wasserfreie Salz in wenig Äthanol und verdünnt die Lösung nachträglich mit Wasser.

Ergebnis: In Äthanol löst sich das wasserfreie Salz mit dunkelblauer Farbe; bei Wasserzusatz erfolgt Farbumschlag nach Rot.

Durchführung c: Man versetzt eine konzentrierte Kobalt(II)-chloridlösung mit konzentrierter Salzsäure.

Ergebnis: Die ursprünglich rote Lösung wird blau.

Erläuterung: Wasserfreies Kobalt(II)-chlorid ist ein Komplex folgender Art:



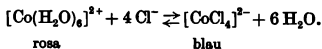
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ (Tetrachlorokobaltat(II)-Ionen) sind blau;

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Hexaquokobalt(II)-Ionen) sind rosa.

Zu a: Beim Eindampfen findet schließlich eine Dehydratation der Hexaquokobalt(II)-Ionen statt, wodurch die Farbe von Rosa nach Blau umschlägt. Gibt man wieder Wasser zu (Hydratation), so verläuft die Reaktion rückwärts:



Zu c:



Durch konzentrierte Salzsäure wird das Gleichgewicht nach der Seite der Tetrachlorokobaltat(II)-Ionen verschoben, und es überwiegt dessen blaue Farbe.

Durchführung d (Sympathetische Tinte): Man stellt eine stark verdünnte wäßrige Lösung von Kobalt(II)-chlorid her und beschreibt Papier (unter Verwendung einer noch ungebrauchten Stahlfeder) mit der Lösung. Dann erwärmt man das Papier im Luftbad oder in der Nähe des Ofens vorsichtig. Zuletzt läßt man es längere Zeit an der Luft liegen oder hängt es in die Dämpfe von kochendem Wasser.

Ergebnis: Die Schriftzüge sind wegen der sehr schwachen Eigenfärbung der verdünnten Lösung auf dem Papier kaum zu erkennen. Beim Erwärmen werden sie in blauer Farbe sichtbar. Die Schriftzüge werden beim Liegen in gewöhnlicher Luft allmählich, beim Einwirken von Wasserdämpfen sofort wieder unsichtbar.

Bemerkung: In der gleichen Weise wird ein Gemenge gleicher Volumina von Nickel(II)-chlorid und Kobalt(II)-chlorid beim Erhitzen intensiv grün, da wasserfreies Nickel(II)-chlorid gelb gefärbt ist.

Nickel(II)-chlorid kristallisiert aus wäßrigen Lösungen als Hexahydrat $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Form grüner monokliner Prismen aus. Das wasserfreie Salz sieht gelb aus. Das beschriftete Papier läßt sich beliebig lange aufbewahren und der Versuch damit beliebig oft wiederholen.

Nach dem gleichen Prinzip kann man beispielsweise Hygrometerblumen anfertigen lassen, die den Feuchtigkeitsgehalt der Luft durch Farbumschlag anzeigen. Das industriell hergestellte „Blaugel“ ist ein Kieselgel, das Kobalt(II)-chlorid als Indikator enthält; seine Farbe schlägt bei Feuchtigkeitsaufnahme von Blau in Rot um.

Durchführung e (Herstellung von Kobaltpapier): Man löst 5 g Kobalt(II)-chlorid in 5 ml Wasser in einer Abdampfschale und tränkt breite Filtrierpapierstreifen mit der

Lösung. Diese werden im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt.

Bemerkung: Mit dem blauen Kobaltpapier läßt sich Luftfeuchtigkeit beziehungsweise das Aufsaugen von Wasserdampf durch Kieselgel nachweisen.

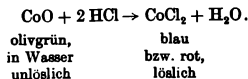
Herstellung von Kobalt(II)-chlorid aus Kobalt(II)-oxid 224

*2 Stativ, Verbrennungsrohr (30 cm), Porzellanschiffchen, 2 Bunsenbrenner, Chlorwasserstoffentwickler, Waschflasche, 2 durchbohrte Stopfen, mehrere Glasröhrchen, Schlauchverbindungen, Enghalsflasche, Wattebausch
Kobalt(II)-oxid, Schwefelsäure (konz.)*

Durchführung: Ein kurzes Verbrennungsrohr wird schwach geneigt an ein Stativ gespannt und mit einem Porzellanschiffchen beschickt, das mit Kobalt(II)-oxid gefüllt ist. Dann verbindet man einen Chlorwasserstoffentwickler mit einer Waschflasche, in der sich konzentrierte Schwefelsäure befindet, und leitet den getrockneten Chlorwasserstoff in das Verbrennungsrohr. Nach Verdrängung der Luft wird das Oxid schwach erhitzt. Das Ende des Verbrennungsrohres ist mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr geführt ist, das einen kurzen Schlauch trägt. Dieser taucht in eine Enghalsflasche derart ein, daß er unmittelbar über dem Bodenwasser endet. Die Flasche ist mit einem Wattepfropfen locker verschlossen.

Ergebnis: Das in das Verbrennungsrohr tretende trockene Chlorwasserstoffgas reagiert mit dem Kobalt(II)-oxid (Farbumschlag). Am Ende des Rohres sammelt sich kondensiertes Wasser. Das entstehende Kobalt(II)-chlorid schmilzt und verflüchtigt sich zum Teil.

Erläuterung:



Nickel

Nachweis von Nickel

Für die Nachweisreaktionen eignen sich folgende wäßrige Lösungen :

- a) 6,0 g Nickelchlorid-hexahydrat $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oder
 - b) 7,5 g Nickelnitrat-hexahydrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oder
 - c) 7 g Nickelsulfat-heptahydrat $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- in 500 ml Lösung.

Fällung von Nickel-Ionen durch Alkalimetallhydroxid und durch Ammoniaklösung 225

Reagenzgläser

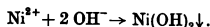
Nickelsalzlösung, Kalilauge oder Natronlauge, Ammoniaklösung, Salzsäure oder andere anorganische Säure

Durchführung: Man versetzt

- a) eine Nickelsalzlösung mit Kalilauge oder Natronlauge und prüft die Löslichkeit des Niederschlags im Überschuß des Fällungsmittels und in Säuren;
- b) eine neutrale Nickelsalzlösung, die frei von Ammoniumsalzen ist, mit wenig Ammoniaklösung und prüft die Löslichkeit des Niederschlags im Überschuß des Fällungsmittels.

Ergebnis:

- a) Hydroxid-Ionen fällen hellgrünes Nickelhydroxid:

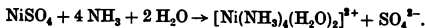


Der Niederschlag ist unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, hingegen sehr leicht löslich in Säuren.

b) Ammoniak fällt aus neutralen, ammoniumsalzfreien Lösungen grünes basisches Salz wechselnder Zusammensetzung. Im Überschuß des Fällungsmittels löst es sich mit blauer Farbe zum Hexamminnickel-Komplex, zum Beispiel:



Neben dem Hexamminnickel-Kation $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ kann sich auch das Bisaquo-tetramminnickel-Kation bilden:



Bei Anwesenheit von genügend Ammoniumsalz werden durch Erhöhung der Ammonium-Ionenkonzentration Hydroxid-Ionen zu Ammoniakhydrat gebunden, so daß infolge unzureichender Alkalität keine Fällung erzielt wird.

226 Fällung von Nickel-Ionen durch Alkalimetallkarbonate und Ammoniumkarbonat

Reagenzgläser

Nickelsalzlösung, Natriumkarbonatlösung oder Kaliumkarbonatlösung, Ammoniumkarbonatlösung

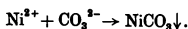
Durchführung: Nickelsalzlösung wird im Reagenzglas mit

- a) Natriumkarbonat- oder Kaliumkarbonatlösung,
- b) Ammoniumkarbonatlösung

versetzt.

Ergebnis:

- a) Es bildet sich eine hellgrüne Fällung von Nickelkarbonat:



b) Zuerst fällt grünes basisches Nickel(II)-karbonat aus, das im Überschuß von Ammoniumkarbonat zu blauem Hexamminnickelkarbonat $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CO}_3$ gelöst wird.

*Reagenzgläser, Bunsenbrenner, Schwefelwasserstoffentwickler
Nickelsalzlösung, Salzsäure, Äthansäure (Essigsäure), Natriumäthanat (Natriumazetat),
Ammoniaklösung*

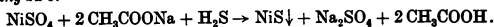
Durchführung: In Reagenzgläsern leitet man Schwefelwasserstoff

- a) in eine Nickelsalzlösung, der vorher Salzsäure zugesetzt wurde,
- b) in eine Nickelsalzlösung, der vorher viel Äthansäure zugesetzt wurde,
- c) in eine Nickelsalzlösung, der vorher nur wenig Äthansäure und außerdem Natriumäthanat zugesetzt wurden und die bei der Fällung leicht erwärmt wird,
- d) in eine Nickelsalzlösung, die stark ammoniakalisch ist.

Ergebnisse:

- a) In anorganisch-saurer Lösung wird Nickel nicht gefällt.
- b) In stark äthansaurer Lösung wird Nickel nicht gefällt.
- c) In schwach äthansaurer Lösung entsteht bei Gegenwart von Natriumäthanat (Pufferung!) in der Wärme schwarzes Nickelsulfid.
- d) In stark ammoniakalischer Lösung entsteht eine kolloidale Suspension von Nickelsulfid, die tiefbraun aussieht.

Erläuterung zu c:



Hierbei entsteht Nickelsulfid als flockiger Niederschlag, der sich gut abfiltrieren läßt.

Bemerkung zu d: Erhitzt man die Suspension und neutralisiert vorsichtig mit verdünnter Äthansäure, so flockt das Sulfid vollständig aus und kann leicht abfiltriert werden.

Fällung von Nickel-Ionen durch Kaliumcyanid 228

Die Reaktion ist sehr empfindlich und wird zum Nachweis von Nickel neben Kobalt verwendet, das unter den gleichen Bedingungen nicht aus der komplexen Zyanverbindung abgeschieden wird.

Reagenzgläser

Nickelsalzlösung, Kaliumcyanidlösung, Kalilauge oder Natronlauge, Bromwasser

Durchführung: Zu einer Nickelsalzlösung fügt man tropfenweise Kaliumcyanidlösung hinzu.

Ergebnis: Es entsteht eine hellgrüne Fällung von Nickelcyanid.

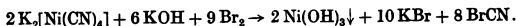
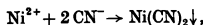
Weiterführung: Man setzt Kaliumcyanidlösung im Überschuß zu.

Ergebnis: Der Niederschlag löst sich zu komplexem Kalium-tetrazyanonickolat; die Lösung sieht gelb aus.

Weiterführung: Man setzt der gelben Lösung Kalilauge (oder Natronlauge) und Bromwasser zu.

Ergebnis: Es entsteht eine schwarze Fällung von Nickel(III)-hydroxid.

Erläuterung:



Der Tetrazyanonickolat-Komplex $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ wird bei Zusatz von Alkali und Brom zerstört. Es erfolgt eine Ausfällung von Nickel(III)-hydroxid. Der unter gleichen Bedingungen gebildete Hexazyankobaltat-Komplex $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ hingegen ist so beständig, daß bei Zusatz von Alkali und Brom kein Kobalt(III)-hydroxid ausfällt. Man verwendet daher die Reaktion zum Nachweis von Nickel neben Kobalt.

Bemerkung: Durch einen zu großen Überschuß an Kaliumcyanid wird die Reaktion stark verzögert, da das Brom zuerst mit Kaliumcyanid reagiert. Mit Sicherheit entsteht der schwarze Niederschlag in 1 bis 2 Minuten, wenn folgende Arbeitsbedingungen genau eingehalten werden:

Ein Tropfen der Untersuchungsflüssigkeit wird durch 2 bis 3 Tropfen Kaliumcyanidlösung klar gelöst. Die Lösung versetzt man mit 2 bis 3 ml 2n Natronlauge und gibt Bromwasser zu. Den gleichen Endeffekt erzielt man durch Einleiten von Chlor (an Stelle von Bromwasser) in die alkalische Lösung.

Gefahrenhinweis: Da Bromcyanid sehr giftig ist, muß unter dem Abzug gearbeitet werden.



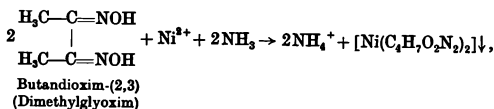
229 Fällung von Nickel-Ionen durch Butandioxim-(2,3) (Dimethylglyoxim) (Tschugajew's Reaktion)¹

- Reagenzglas, Brenner**
Nickelsalzlösung, Ammoniaklösung (verd.), Lackmuspapier, Butandioxim-(2,3) (Dimethylglyoxim, 1%ige alkoholische Lösung)
- Filterpapier, Glasstab**
Nickelsalzlösung, Butandioxim-(2,3) (Dimethylglyoxim, 1%ige alkoholische Lösung), Ammoniaklösung (konz.)
- Mikroskop, Objektträger, Brenner, Glasstab, Tiegelzange**
Nickelsalzlösung, Ammoniaklösung (verd.), Butandioxim-(2,3) (Dimethylglyoxim, fest)
- Reagenzglas, Reagenzglashalter, Bunsenbrenner**
Kobaltsalzlösung, Ammoniaklösung (konz.), Wasserstoffperoxid, Butandioxim-(2,3) (Dimethylglyoxim, 1%ige alkoholische Lösung)

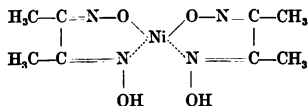
Durchführung a (Reaktion im Reagenzglas): Man versetzt eine Nickelsalzlösung mit Ammoniaklösung bis sich der entstandene Niederschlag gerade wieder gelöst hat. Dann setzt man 1 bis 2 ml einer 1%igen alkoholischen Lösung von Butandioxim zu und erhitzt.

Ergebnis: Es entsteht ein hellroter voluminöser Niederschlag, der sich beim Erhitzen zusammenballt.

Erläuterung:



¹ Die Dimethylglyoximreaktion ist die beste, um Nickel neben Kobalt nachzuweisen. Sie eignet sich für Schülerversuche sehr gut, nebeneinander die Reaktion im Reagenzglas, die Tüpfelreaktion und den mikrochemischen Nachweis durchführen zu lassen.



Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)

Es bildet sich als Niederschlag ein inneres Komplexsalz (Unterschied zu Kobalt, das einen löslichen, braunefärbten Komplex bildet).

Bemerkung: Bei sehr kleinen Nickelmassen erhält man zunächst nur eine gelbstichige Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten nach wenigen Minuten rosenrote Kristallnadeln ausscheiden. Um kleine Nickelmassen neben viel Kobaltsalz nicht zu übersehen, scheidet man das Kobalt-Ion vorher als Kalium-hexanitrokobaltat(III) ab und prüft das Filtrat mit Butandioxim-(2,3) (Dimethylglyoxim).

Durchführung b (Tüpfelprobe): Ein Tropfen Butandioxim-(2,3) wird auf Tüfelpapier gebracht und dann ein Tropfen Untersuchungsflüssigkeit zugesetzt. Man hält den Mischtropfen über konzentrierte Ammoniaklösung.

Ergebnis: Bei Anwesenheit von Nickel bildet sich ein roter Fleck.

Durchführung c (Mikrochemischer Nachweis): Man bringt einen Tropfen einer schwach ammoniakalischen Nickelsalzlösung auf einen Objektträger, fügt ein Körnchen festes Butandioxim-(2,3) zu und erwärmt.

Ergebnis: Es bilden sich dünne rosenrote Kristallnadeln von Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) (Abb. 72).

Durchführung d (Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen): Man versetzt die Lösung eines

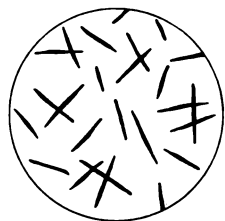


Abb. 72 Kristalle von Bis(dimethylglyoximato)-nickel(II) unter dem Mikroskop

Kobaltsalzes mit konzentrierter Ammoniaklösung, fügt zu der klaren Lösung einige Milliliter Wasserstoffperoxid und erhitzt einige Minuten, um das Peroxid zu zerstören. Dann werden 2 ml einer alkoholischen Lösung von Butandioxim-(2,3) hinzugesetzt und bis zum Sieden erhitzt.

Ergebnis: Ist das Kobaltsalz durch Nickel (selbst in geringsten Massen) verunreinigt, so entsteht ein roter Schaum, und an der Glaswand scheiden sich rote Kristalle ab. Kobalt(II)-Ionen stören diese Reaktion; sie werden deshalb vorher mit Wasserstoffperoxid zu Kobalt(III)-Ionen oxydiert, die diesen Nachweis weniger beeinflussen.

Bemerkung: Sind nur geringste Nickelspuren im Kobaltsalz enthalten, so erkennt man die Färbung am besten auf dem Filtrierpapier nach Filtration und Waschen des Filtrierpapiers mit heißem Wasser.

Zinn und Blei

Zinn

Darstellung von Zinn

230 Darstellung von Zinn durch Elektrolyse einer Zinn(II)-chloridlösung

*Stativ, tubulierter Zylinder (oder Lampenzylinder), Kupferelektrode, Zinnelektrode (evtl. durch Weißblech ersetzen), 2 Klemmen, Kupferdraht mit Stecker, Gleichstromquelle, Stellwiderstand, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Asbestdeckel, Glasrohr (evtl. Reagenzglas mit abgesprengtem Boden), 2 durchbohrte Stopfen, Becherglas, Abdampfschale, Stopfen mit eingebrenntem Loch
Zinnfolie, Salzsäure*

Vorbereitende Arbeiten: Ein tubulierter Zylinder (oder ein Lampenzylinder) wird an einem Stativ befestigt (Abb. 73). Als Anode wählt man ein Zinnblech, an dessen unterer Fläche ein dicker Kupferdraht angelötet wird. Man isoliert den Kupferdraht gegen den Elektrolyten, indem man einen kleinen Stopfen, durch den vorher mit einem Draht ein Loch gebrannt wurde, über den Kupferdraht bis dicht auf die Lötstelle schiebt und den Stopfen zuletzt in eine Glasröhre einpaßt. Diese führt man durch die Bohrung des Stopfens, der den Zylinder unten verschließt. In den oberen Teil des Zylinders hängt man eine Kupferekatode, die aus einem Kupferblech besteht, an das ein Kupferdraht angelötet ist. Beide Elektroden sollen voneinander einen Abstand von etwa 20 cm haben.

Durchführung: Als Elektrolyt dient eine konzentrierte Zinn(II)-chloridlösung, die man durch Auflösen reiner Zinnfolie in Salzsäure erhält. Die Lösung füllt man in den vorbereiteten Zylinder, der anschließend mit einem eingekerbten Asbestdeckel abgedeckt wird.

Nun schaltet man die Kupferelektrode als Katode und die Zinnelektrode als Anode und verbindet beide unter Zwischenschalten eines Stellwiderstandes mit einer Gleichstromquelle von 3,5 bis 4 V. Man schaltet den Strom ein und reguliert ihn derart, daß an der Katode kein Wasserstoff entwickelt wird.

Ergebnis: An der Katode scheidet sich Zinn in glänzenden, bandförmigen Streifen ab, die sich seitlich verzweigen (Zinnbaum).

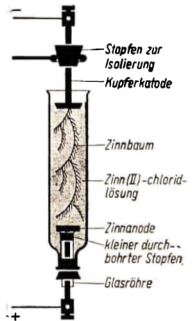
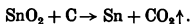


Abb. 73 Elektrolyse von Zinn(II)-chloridlösung

- a) *Mörser mit Pistill, Porzellantiegel, Dreifuß, Tondreieck, Bunsenbrenner, Tiegelzange
Holzkohlepulver, Zinn(IV)-oxid*
 b) *Lötrohr, Bunsenbrenner, Messer, Hammer, Holzkohle in Stücken, Zinn(IV)-oxid*

Durchführung a: Zinn(IV)-oxid wird mit Holzkohlepulver im Mörser zusammen-
gerieben, um beide Stoffe gut miteinander zu mischen. Dann füllt man das Gemisch
in einen Porzellantiegel, setzt diesen in ein Tondreieck auf den Dreifuß und erhitzt ihn
anfangs schwach und dann immer stärker bis zum Glühen. Von Zeit zu Zeit hebt man
den Tiegel mit einer Tiegelzange an und klopft ihn schwach auf, damit sich das ge-
schmolzene Metall am Grunde des Tiegels ansammelt.

Ergebnis: Zinn(IV)-oxid wird während des Glühens durch Holzkohle zu Metall
reduziert:



Durchführung b: Man bohrt in ein Holzkohlestück eine flache Grube, füllt in diese
Zinn(IV)-oxid und erhitzt das Pulver vor einem Lötrohr mit reduzierender Flamme.
Anfangs wird schwach erhitzt, um das Zinn(IV)-oxid zu schmelzen; dann erhitzt
man es bis zum Aufglühen.

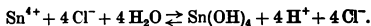
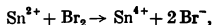
Ergebnis: Unter lebhaftem Aufschäumen durch das gebildete Kohlendioxid voll-
zieht sich die Reduktion zu reinem Metall in wenigen Minuten. Nach dem Erkalten
hebt man die Metallkugel mit einem Messer aus der Holzkohle heraus. Sie läßt sich
mit dem Hammer zu Zinnfolie schlagen.

Bemerkung: Die Reduktion von Zinn(IV)-oxid durch Magnesium verläuft explosiv!

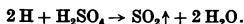
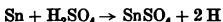


Nachweis von Zinn

Zu den Nachweisreaktionen des Zinn(II)-Ions eignen sich Lösungen von Zinn(II)-
chlorid $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die 5,6 g des Salzes in 500 ml Lösung enthalten. Beim Auflösen
muß Salzsäure zugesetzt werden, da sonst infolge von Hydrolyse keine klare Lösung
entsteht. Man kann auch eine Zinn(II)-salzlösung erhalten, wenn granuliertes Zinn
oder Stanniol in heißer konzentrierter Salzsäure aufgelöst wird. Verdünnte kalte Sal-
petersäure löst Zinn allmählich zu Zinn(II)-nitrat $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, wogegen sich heiße kon-
zentrierte Salpetersäure mit dem Metall zu weißem, in Wasser unlöslichem Zinn(IV)-
oxidhydrat $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ umsetzt. Aus der Zinn(II)-chloridlösung läßt sich eine
Zinn(IV)-chloridlösung herstellen, wenn man Bromwasser zufügt, bis das Gemisch
eine schwach gelbe Färbung annimmt. Dann wird der Bromüberschuß durch Er-
hitzen der Lösung ausgetrieben. Auch die Zinn(IV)-salzlösung muß einen hinreichen-
den Säureüberschuß erhalten, wenn Abscheidungen eines Oxidsalzes oder des
Hydroxids vermieden werden sollen:



Heiße konzentrierte Schwefelsäure löst Zinn zu Zinn(II)-sulfat:



232 Hydrolyse von Zinnverbindungen

2 Erlenmeyerkolben

Zinn(II)-salzlösung, Zinn(IV)-salzlösung

Durchführung: In Erlenmeyerkolben bringt man wenig

a) Zinn(II)-salzlösung,

b) Zinn(IV)-salzlösung

mit viel Wasser (besonders im Falle b mit großem Wasserüberschuß) zusammen.

Ergebnis a: Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt Hydrolyse ein, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet.

Erläuterung:



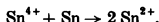
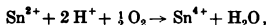
basisches Zinn(II)-chlorid

Das Zinn(II)-salz läßt sich also nicht durch einfaches Erhitzen entwässern; die Entwässerung ist vielmehr erst bei Rotglut im Chlorwasserstoffstrom durch Verschiebung des Gleichgewichts nach links möglich.

Bemerkung: Will man Zinn(II)-salzlösungen erhalten, so muß

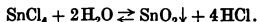
1. Salzsäure zugesetzt werden; sie verhindert die Bildung von basischem Salz;

2. metallisches Zinn zugesetzt werden; es setzt das sich stets durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bildende Zinn(IV)-chlorid rückläufig wieder zu Zinn(II)-chlorid um:



Da das metallische Zinn von der Lösung aufgenommen wird, nimmt ihre Konzentration beständig zu.

Ergebnis b: Gibt man Wasser in großem Überschuß zu, so bildet sich infolge Hydrolyse ein weißer Niederschlag von basischem Salz oder von Zinn(IV)-hydroxid, oder es entsteht eine milchige Trübung von kolloidalem Zinn(IV)-oxid. Durch Erhitzen zum Sieden wird der kolloide Zustand beseitigt, es flockt Zinn(IV)-oxid beziehungsweise Zinn(IV)-oxid-Hydrat $\text{SnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ aus:



233 Fällung von Zinn-Ionen durch Alkalilauge, Ammoniaklösung und Alkalimetallkarbonat

Reagenzgläser

Zinn(II)-salzlösung, Zinn(IV)-salzlösung, Kalilauge oder Natronlauge, Ammoniaklösung, Natriumkarbonat- oder Kaliumkarbonatlösung, Salzsäure (verd.)

Durchführung: Man versetzt

a) Zinn(II)-salzlösung,

b) Zinn(IV)-salzlösung

1. mit Kalilauge oder Natronlauge, die tropfenweise zugegeben wird. Der entstehende Niederschlag wird auf Löslichkeit im Überschuß des Fällungsmittels beziehungsweise in Säuren geprüft;

2. mit Ammoniaklösung;

3. mit Natriumkarbonat- oder Kaliumkarbonatlösung.

Ergebnisse:

1. Zinn(II)-salzlösung bildet einen weißen gallertartigen Niederschlag von Zinn(II)-hydroxid, der im Überschuß des Fällungsmittels und in Säuren löslich ist.

2. und 3. Es entstehen weiße Niederschläge, die im Überschuß des Fällungsmittels fast unlöslich sind.

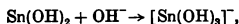
1. Zinn(IV)-salzlösung bildet eine weiße Fällung, die im Überschuß des Fällungsmittels und auch in Säuren löslich ist.

2. und 3. In beiden Fällen bilden sich Gele von Zinnsäure, die im Überschuß des Fällungsmittels kaum löslich sind.

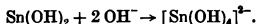
Erläuterung:



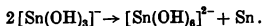
Zinn(II)-hydroxid löst sich in Laugenüberschuß und auch in Säuren; es ist amphoter. Beim Zusetzen von Lauge im Überschuß bilden sich Stannite:



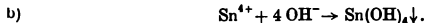
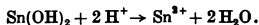
oder



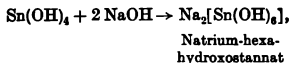
Die gebildeten Stannite haben starkes Reduktionsvermögen und lassen sich durch Oxydationsmittel leicht in Stannate überführen. Bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln findet eine Disproportionierung der Stannite unter Bildung von Stannaten und Zinn statt:



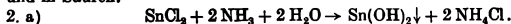
In Säuren löst sich Zinn(II)-hydroxid unter Bildung von Zinn(II)-salzen:



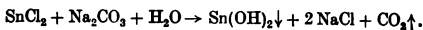
Zinn(IV)-hydroxid ist amphoter; es löst sich im Überschuß des Fällungsmittels:



und in Säuren.



3. a) Natriumkarbonat fällt auch Zinn(II)-hydroxid, da Zinn(II)-karbonat nicht beständig ist und durch Hydrolyse vollständig zerfällt:



2. und 3. b) $\text{Sn}^{4+} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{Sn(OH)}_4\downarrow.$

Zinn(IV)-karbonat wird vollständig hydrolysiert.

234 Fällung von Zinn-Ionen durch Schwefelwasserstoff

Reagenzgläser, Schwefelwasserstoffentwickler, Bunsenbrenner

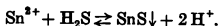
Zinn(II)-salzlösung, Zinn(IV)-salzlösung, Salzsäure (konz.), Kalilauge, Ammoniaklösung, Ammoniumkarbonatlösung, farblose Ammoniumsulfidlösung, gelbe Ammoniumsulfidlösung

Durchführung: Man leitet Schwefelwasserstoff in eine

a) Zinn(II)-salzlösung,

b) Zinn(IV)-salzlösung.

Ergebnis a: Aus nicht zu saurer Zinn(II)-salzlösung fällt braunes Zinn(II)-sulfid aus:



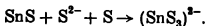
Weiterführung: Man prüft den Niederschlag auf seine Löslichkeit in konzentrierter Salzsäure (erhitzen!), in Kalilauge, in Ammoniaklösung, Ammoniumkarbonatlösung, farbloser und gelber Ammoniumsulfidlösung.

Ergebnis: Der Niederschlag ist in heißer Salzsäure (1 : 1) und in Kalilauge löslich. Daher fällt bei Anwesenheit von viel Salzsäure kein Zinn(II)-sulfid aus.

Bemerkung: Die Fällung kann erzielt werden, wenn man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung stark mit Wasser verdünnt, wobei Zinn(II)-sulfid praktisch vollständig ausfällt.

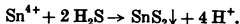
In Ammoniaklösung und Ammoniumkarbonatlösung ist Zinn(II)-sulfid unlöslich.

In farbloser Ammoniumsulfidlösung ist Zinn(II)-sulfid unlöslich. In gelber Ammoniumsulfidlösung ist es leicht löslich:



Thiostannat(II)-
Ion

Ergebnis b: Aus nicht zu stark sauren Lösungen fällt Schwefelwasserstoff schmutziggelbes Zinn(IV)-sulfid:



Weiterführung: Man prüft den Niederschlag auf seine Löslichkeit in Salzsäure und in farbloser und gelber Ammoniumsulfidlösung.

Ergebnis: Der Niederschlag ist in Salzsäure löslich (besonders leicht in heißer Salzsäure 1 : 1). Daher fällt Schwefelwasserstoff nicht in stark salzsaurer Lösung. Verdünnt man hingegen die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung stark mit Wasser, so scheidet sich das Sulfid aus. Zinn(IV)-sulfid löst sich in farbloser und gelber Ammoniumsulfidlösung unter Bildung von Thiostannaten.

Reagenzgläser, Bunsenbrenner

Zinn(II)-salzlösung, Zinn(IV)-salzlösung, Quecksilber(II)-chloridlösung

Durchführung: Man versetzt

a) Zinn(II)-salzlösung,

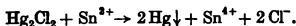
b) Zinn(IV)-salzlösung

mit Quecksilber(II)-chloridlösung, beobachtet auftretende Fällungen und erwärmt anschließend.

Ergebnis: Zinn(II)-chlorid ist ein starkes Reduktionsmittel; in der Kälte reduziert es in salzsaurer Lösung Quecksilber(II)-Ionen zu Quecksilber(I)-Ionen, wodurch weißes unlösliches Quecksilber(I)-chlorid ausfällt; dabei geht das Zinn(II)-Ion in das Zinn(IV)-Ion über:



Beim Erwärmen oder bei starkem Überschuß an Zinn(II)-chlorid geht die Reduktion bis zu metallischem Quecksilber weiter:



In Zinn(IV)-salzlösungen erzeugt Quecksilber(I)-chlorid keine Fällung.

Zinn(II)-nachweis durch die Molybdänblau-Reaktion (Tüpfelreaktion) 236

Tüfelpapier, Glasstab

Dodekamolybdato-phosphorsäure, Ammoniaklösung (konz.), Zinn(II)-salzlösung

Durchführung: Man hält Tüfelpapier, das mit Dodekamolybdato-phosphorsäure $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ angetüpfelt ist, über konzentrierte Ammoniaklösung. Hierbei bildet sich auf dem Papier gelbes Ammonium-molybdato-phosphat $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$. Nach dem Abtrocknen wird dieses mit der Zinn(II)-salzlösung (bzw. einer Untersuchungslösung) angetüpfelt.

Ergebnis: Bei Anwesenheit von Zinn(II)-salz entsteht infolge seiner Reduktionswirkung ein blauer Fleck von Molybdänblau, einem Mischoxid.

Zinnfällungen durch Metalle 237

2 Abdampfschalen

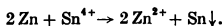
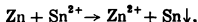
Zinn(II)-salzlösung, Zinn(IV)-salzlösung, Zinkblech, Eisendraht

Durchführung a: Man taucht ein Zinkblech

1. in eine Zinn(II)-salzlösung,

2. in eine Zinn(IV)-salzlösung.

Ergebnis: Zink scheidet sowohl aus Zinn(II)-salzlösung wie aus Zinn(IV)-salzlösung schwammartiges metallisches Zinn aus, während Zink-Ionen in Lösung gehen:

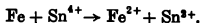


Erläuterung: Zink ist unedler als Zinn und hat den größeren Lösungsdruck (Stellung in der Spannungsreihe!).

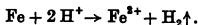
Durchführung b: Man taucht in eine Zinn(IV)-salzlösung einen Eisendraht.

Ergebnis: Auf dem Eisen scheidet sich kein Zinn ab.

Erläuterung: Durch Eisen werden Zinn(IV)-salze nur zu Zinn(II)-salzen reduziert:



Zur Abscheidung von Zinn durch Eisen kommt es nur bei ganz besonders geringem Säuregehalt, da Eisen leichter Wasserstoff-Ionen reduziert; in saurer Lösung erfolgt die Reaktion nach der Gleichung:



Auch wenn es zu einer Zinnabscheidung kommt, ist die Reduktion des Zinn(II)-salzes immer unvollständig.

Bemerkung: Die Abscheidung eines Metalls aus einer Salzlösung durch ein zweites Metall richtet sich nach der Stellung beider Metalle in der Spannungsreihe. Eisen ist unedler als Zinn; beide sind Nachbarn in der Spannungsreihe; also müßte Eisen Zinn fällen. Diese allgemeine Regel wird besonders in folgenden Fällen eingeschränkt:

a) Die fällende Wirkung, die ein Metall auf andere Metall-Ionen ausübt, hängt außer von der Art des Metalls auch von der Konzentration der Ionen in der Lösung ab. Wenn die Konzentration des zu fällenden Ions sehr klein ist und die Konzentration des neu entstehenden Metall-Ions bald sehr groß wird, kann sich das Verhalten benachbarter Metalle sogar umkehren.

b) Die Entladung der Wasserstoff-Ionen erfolgt an verschiedenen Metallen schwerer, als nach der Stellung in der Spannungsreihe normalerweise zu erwarten wäre. Hierdurch erscheint der Wasserstoff verschiedentlich in der Spannungsreihe nach der unedleren Seite verschoben, und zwar für verschiedene Metalle in verschiedenem Maße. Wegen der Überspannung des Wasserstoffs an der betreffenden Oberfläche muß dann das Gleichgewichtspotential stark überschritten werden.

c) Manche Metalle, beispielsweise Eisen, Nickel und Chrom, nähern sich in ihrem Verhalten mehr oder weniger den edleren Metallen (Passivierung des Metalls), und zwar 1. bei bestimmter Vorbehandlung (z. B. Eintauchen von Eisen in konzentrierte Salpetersäure der Dichte = $1,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),

2. je nach dem Grad der Reinheit (reines Zink löst sich in Säuren viel langsamer als weniger reines; Verkupfern von Zink vor der Gewinnung von Wasserstoff),

3. je nach der Natur der vorhandenen Anionen.

Eigenschaften des Zinns

238 Dehnbarkeit und Sprödigkeit des Zinns

a) Zinn (in Stangen)

b) Hammer, Amboß (oder feste Unterlage)

Zinn

c) *Eisenschale, 2 DreifüÙe, 2 Bunsenbrenner, Eisenmörser mit Pistill, 2 Tiegelzangen*
Zinn (in Stangen)

Durchführung a: Zinnstangen werden wiederholt hin und her gebogen.

Ergebnis: Das Zinn läÙt sich in kaltem Zustand biegen, wobei das „Zinneschrei“, ein eigentümliches Knirschen, hörbar wird.

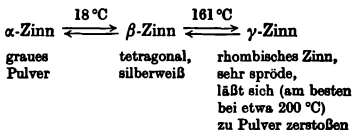
Durchführung b: Zinn wird in kaltem Zustand kräftig mit dem Hammer bearbeitet.

Ergebnis: Zinn ist duktil; es läÙt sich in kaltem Zustand zu dünnem Blech ausschlagen.

Durchführung c: Man erhitzt Zinnstangen in einer flachen Eisenschale bis nahe der Schmelztemperatur ($T = 231,8^\circ\text{C}$). Dann greift man ein erhitztes Stück mit zwei Tiegelzangen und versucht, es zu brechen. Schließlich versucht man, die erhitzte Stange in einem vorher genügend erwärmten Eisenmörser zu zerstoÙen.

Ergebnis: In heißem Zustand läÙt sich das Zinn zerbrechen und zu Pulver zerstoÙen.

Erläuterung: Die Änderung der physikalischen Eigenschaften ist auf mehrere Modifikationen des Zinns zurückzuführen:



Bemerkung: Auf dem geschmolzenen Metall beobachtet man, wie sich eine dünne Oxidhaut bildet. Beim Zurückschieben der Haut bildet sie sich auf der Schmelze sofort wieder neu.

Bildung von Zinn(IV)-oxid 239

Bunsenbrenner, Tiegelzange, dunkler Karton als Unterlage
Zinnwolle

Durchführung: Man hält Zinnwolle in die Flamme eines Bunsenbrenners, den man leicht geneigt auf einen größeren dunklen Karton als Unterlage gestellt hat.

Ergebnis: Die Zinnwolle verbrennt. Es entsteht ein starker weißer Rauch von Zinn(IV)-oxid, während kleine, lebhaft leuchtende Zinnkugeln auf die Kartonunterlage fallen und auf dieser umherspringen.

Bemerkung: Der Versuch läÙt sich auch quantitativ auswerten, indem man auf einer ausgeglühten Asbestscheibe Zinnpulver abwägt. Es wird mit der Asbestscheibe von der Waage genommen und abgebrannt. Nach dem Abkühlen bringt man die Asbestscheibe wieder auf die Waage und stellt erneut die Masse fest. Trotz der Rauchentwicklung ist die Massenzunahme leicht feststellbar; es lassen sich Schülerversuche durchführen, indem man von den einzelnen Arbeitsgruppen verschiedene Metalle abbrennen läÙt, beispielsweise Kupferpulver und Zinkpulver.

240 Versinnen von Kupfer

Der Versuch zeigt die Herstellung von Überzügen aus leicht schmelzenden Metallen auf heißem Wege.

*Abdampfschale, Dreifuß, Tondreieck, Bunsenbrenner, Tiegelzange
Zinn(II)-chloridlösung, Kupferblech, Stanniolblättchen, Salpetersäure (konz.), Natronlauge*

Vorbereitende Arbeiten: Ein Kupferblech wird mit der Tiegelzange gefaßt und kurze Zeit in konzentrierte Salpetersäure getaucht. (Salpetersäure wird als Glanzbeize für Metalle verwendet.) Nach der Beizung wird die Säure sorgfältig durch Abspülen des Metalls mit Wasser entfernt und das Kupferblech rasch getrocknet. Es hat nun eine blanke, glänzende Oberfläche.

Durchführung: In einer Abdampfschale löst man Zinn(II)-chlorid in Wasser auf, gibt Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion zu und erhitzt die Lösung über dem Brenner. In die siedende Lösung legt man einige Blättchen Stanniol und taucht das blanke, glänzende Kupferblech ein.

Ergebnis: Bereits nach wenigen Sekunden überzieht sich das blanke Kupferblech mit einer festhaftenden Zinnschicht, die nach dem Abwaschen des Metalls völlig blank ist.

Bemerkung: Im Anschluß an diesen Versuch weist man auf die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Überzügen aus verschiedenen Metallen hin:

a) auf heißem Wege:

1. Eintauchen in das geschmolzene Überzugsmetall;
2. SCHOOPsches Metallzerstäubungsverfahren (Zerstäuben des Metalls, das durch ein unter hohem Druck stehendes Gas gegen den zu überziehenden Gegenstand geschleudert wird);

b) auf kaltem Wege: Elektrolytisches Verfahren (Galvanostegie).

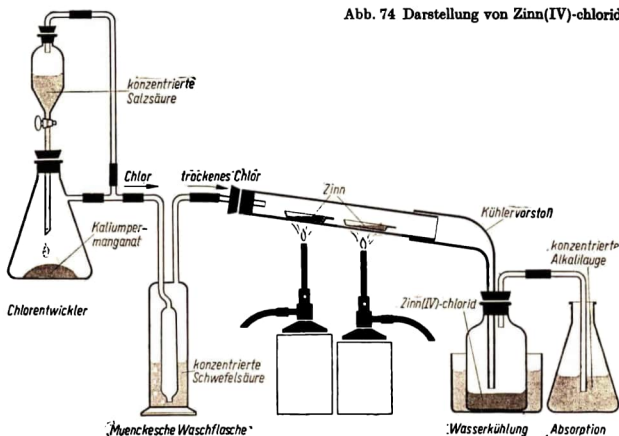
Zinnverbindungen

241 Darstellung des Zinn(IV)-chlorids

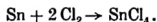
*2 Porzellanschiffchen, Chlorentwickler, Muenckesche Waschflasche, Schlauch- und Glasrohrverbindungen, Stopfen, Verbrennungsrohr, Stativ, Vorstoß, Vorlage mit doppelt durchbohrtem Stopfen, pneumatische Wanne mit Kühlwasser, Vorlage, mehrere Bunsenbrenner, Kappenflasche
Zinn, Schwefelsäure (konz.), Alkalilauge (konz., techn.)*

Durchführung: Man füllt Zinn in zwei Porzellanschiffchen, die man hintereinander in ein schwach geneigt gelagertes Verbrennungsrohr aus schwerschmelzbarem Glas schiebt (Abb. 74). Das höher gelegene Ende verbindet man über eine, konzentrierte Schwefelsäure enthaltende MUENCKESche Waschflasche mit einem Chlorentwickler. Das tiefer liegende Ende des Rohres wird durch einen Vorstoß mit einer Vorlage verbunden, die in einem Gefäß mit Kühlwasser steht. Das Ableitungsrohr der Vorlage reicht in ein Absorptionsgefäß, in dem sich konzentrierte technische Alkalilauge befindet.

Abb. 74 Darstellung von Zinn(IV)-chlorid



Nun erhitzt man das Zinn etwas über seine Schmelztemperatur ($F = 231,8^\circ\text{C}$) und leitet einen gleichmäßigen Strom von trockenem Chlorgas durch das Verbrennungsrohr. *Ergebnis:* Das Zinn verbrennt im Chlor mit leuchtender Flamme zu Zinn(IV)-chlorid, das sich in dem Vorstoß und in der wassergekühlten Vorlage zu einer Flüssigkeit kondensiert:



Beendigung des Versuches: Nachdem das gesamte Zinn im Chlorstrom verbrannt ist, läßt man den Apparat erkalten. Dann wird der Schlauch abgezogen, durch den das Chlor in das Verbrennungsrohr trat. Ebenso entfernt man das Absorptionsgefäß und trägt das Verbrennungsrohr mit Vorstoß und Vorlage unter den Abzug oder ins Freie. Dort läßt man die Reste von flüssigem Zinn(IV)-chlorid aus dem Verbrennungsrohr und dem Vorstoß in die Vorlage laufen, ersetzt deren doppelt durchbohrten Stopfen durch einen festsitzenden, nicht durchbohrten Stopfen und spült die übrige Apparatur mit viel Wasser aus. Das Zinn(IV)-chlorid bringt man in eine Kappenflasche.

Untersuchung des Zinn(IV)-chlorids 242

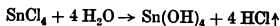
- a) Kristallisierschale, Filtrierpapier
Zinn(IV)-chlorid (wasserfrei, aus Versuch 241)
- b) Reagenzglas, Pipette
Zinn(IV)-chlorid

Durchführung a: Man gibt einige Tropfen des farblosen, an der Luft stark rauchenden Zinn(IV)-chlorids in eine Kristallisierschale und bedeckt diese lose mit Filterpapier. *Ergebnis:* Nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit zu einer halbfesten, kristallinen Masse erstarrt.

Durchführung b: Man füllt 2 bis 5 ml flüssiges Zinn(IV)-chlorid in ein Reagenzglas und gibt mit einer Pipette etwas Wasser zu.

Ergebnis: Sobald das richtige Verhältnis Salz : Wasser erreicht ist, erstarrt die gesamte Mischung beim Umschwenken.

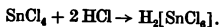
Erläuterung: Wasserfreies Zinn(IV)-chlorid ist eine farblose Flüssigkeit; es ist in seinem Charakter schon nicht mehr ganz salzartig. An der Luft raucht es, da es von der Luftfeuchtigkeit hydrolytisch zersetzt wird:



Zinn(IV)-oxid-Hydrat ist gallertartig.

Mit wenig Wasser erstarrt Zinn(IV)-chlorid unter Bildung des kristallisierten Hydrates $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, das zerfließlich ist. In wäßriger Lösung ist Zinn(IV)-chlorid weitgehend hydrolytisch gespalten; das dabei entstehende Zinn(IV)-oxid bleibt kolloid gelöst.

Bemerkung: Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in wäßrige konzentrierte Zinn(IV)-chloridlösung bildet sich Hexachlorozinn(IV)-säure, die in Form blättriger Kristalle auskristallisiert:



Blei

Darstellung von Blei

243 Schmelzflußelektrolyse von Blei(II)-chlorid zur Darstellung von Blei

Die Schmelzflußelektrolyse von Blei(II)-chlorid ist der am besten geeignete und anschaulichste Versuch zur Schmelzflußelektrolyse.

Stativ, U-Rohr aus schwerschmelzbarem Glas, durchbohrter Stopfen, 2 Kohlenelektroden, Asbestpappe, Porzellantiegel, Dreifuß, Tondreieck, 4 Klemmen, Stromzuleitungen, 2 Bananenstecker, Gasableitungsröhr, Reagenzglas, Vorschaltwiderstand, Strommeßgerät, Gleichstromquelle, Bunsenbrenner
Blei(II)-chlorid

Durchführung: Ein schwerschmelzbares U-Rohr (Durchmesser 15 mm bis 20 mm; Schenkellänge 150 mm bis 200 mm) wird an einer Seite mit einem einfach durchbohrten, an der anderen mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Die Unterseiten der Stopfen schützt man mit durchbohrten Asbestplatten vor dem Verkohlen. Durch jeden Stopfen wird eine Kohlenelektrode geführt. Die Katodenkohle

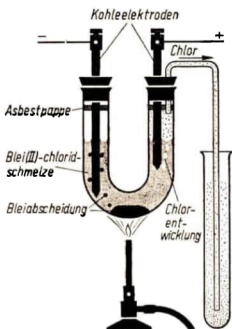


Abb. 75 Schmelzflußelektrolyse von Blei(II)-chlorid

sie über einen Vorschaltwiderstand und ein Strommeßgerät mit einer Gleichstromquelle. Die Stromstärke wird während der Elektrolyse auf 6 bis 10 A reguliert und das U-Rohr während der Elektrolyse kräftig mit der Brennerflamme weiter erhitzt.

Ergebnis: Bei Stromdurchgang entwickelt sich an der Anode Chlor (kenntlich an der gelbgrünen Farbe). Es füllt den betreffenden Schenkel des U-Rohres und strömt in die Vorlage über. An der Katode wird metallisches Blei abgeschieden, das herabtropft und sich am Grunde des Rohres zu einem Metalltropfen vereinigt.

Nachweis von Blei

Viele Bleisalze sind in Wasser schwer löslich bis unlöslich; sie lösen sich aber in verdünnter Salpetersäure. Für die Nachweisreaktionen eignet sich eine Lösung von

- 10 g Blei(II)-nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, oder
- 11 g Bleiäthanat (Bleiazetat) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

in 500 ml Lösung. Falls sich die Salze nicht völlig klar in Wasser auflösen, gibt man wenige Tropfen verdünnte Salpetersäure beziehungsweise Äthansäure zu.

Fällung von Blei(II)-Ionen durch Alkalimetallhydroxid und Ammoniaklösung 244

Reagenzgläser

Blei(II)-salzlösung, Kalilauge oder Natronlauge, Ammoniaklösung

Durchführung: Man versetzt Blei(II)-salzlösung im Reagenzglas

- a) mit Kalilauge oder Natronlauge,

b) mit Ammoniaklösung

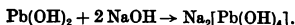
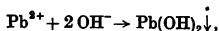
und prüft die Löslichkeit des Niederschlags im Überschuß des Fällungsmittels.

Ergebnisse:

a) Alkalimetallhydroxide fällen weißes Blei(II)-hydroxid, das sich im Überschuß des Fällungsmittels löst.

b) Ammoniaklösung fällt weißes Blei(II)-hydroxid, das im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich ist.

Erläuterung:



Natrium-tetrahydroxoplumbat(II)

Im Überschuß von Ammoniaklösung findet keine Hydroxoplumbat(II)-bildung statt.

Bemerkung: Blei(II)-hydroxid ist auch in reinem Wasser in geringem Maße löslich. Das kann durch die auftretende schwach alkalische Reaktion nachgewiesen werden.

245 Fällung von Blei-Ionen durch Alkalimetallkarbonate

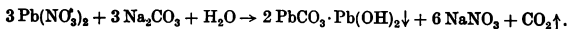
Reagenzglas, Bunsenbrenner

Blei(II)-salzlösung, Natriumkarbonat- oder Kaliumkarbonatlösung

Durchführung: Blei(II)-salzlösung wird im Reagenzglas erwärmt und mit einer Lösung von Natriumkarbonat oder Kaliumkarbonat versetzt.

Ergebnis: Die Alkalimetallkarbonate fällen weißes basisches Blei(II)-karbonat.

Erläuterung:



Bleiweiß

Bemerkung: Alkalimetallhydrogenkarbonate fällen in der Wärme reines Bleikarbonat, das in Kohlensäure unlöslich ist.

246 Fällung von Blei(II)-Ionen durch Salzsäure, Chloride und Jodide

Die Fällungen durch Chlorid-Ionen und Jodid-Ionen gehören zu den charakteristischsten Blei-nachweisen. Sie können durch Lösen beim Erhitzen und durch charakteristische Kristallbildung beim Wiederabkühlen leicht nachgeprüft werden.

Reagenzgläser, Brenner

Blei(II)-salzlösung, Salzsäure (verd.), Natriumchloridlösung, Kaliumjodidlösung

Durchführung: Man versetzt in Reagenzgläsern Blei(II)-salzlösung mit

a) verdünnter Salzsäure,

b) einer Natriumchloridlösung,

c) einer Kaliumjodidlösung, die tropfenweise zugegeben wird.

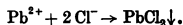
Die entstehenden Niederschläge prüft man auf ihre Löslichkeit in

1. kaltem Wasser,

2. heißem Wasser (Erhitzen des entstandenen Niederschlags im Fällungsmittel) und kühlt die heiße Lösung vorsichtig in Kühlwasser ab. Man prüft den Niederschlag c auf seine Löslichkeit im Überschuß des Fällungsmittels.

Ergebnisse:

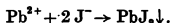
a) und b) Salzsäure und Chloride fallen in der Kälte weißes kristallines Blei(II)-chlorid:



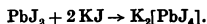
Der Niederschlag ist in kaltem Wasser schwer löslich (110 Teile Wasser lösen bei 15 °C 1 Teil Blei(II)-chlorid), in heißem Wasser wesentlich leichter. Beim Erhitzen des Niederschlags im Fällungsmittel löst er sich. Bei langsamem Wiederabkühlen der Lösung fällt Blei(II)-chlorid in langen, glänzenden Kristallnadeln aus.

Bemerkung: Wesentlich leichter löslich ist Blei(II)-chlorid in konzentrierter Salzsäure und in konzentrierten Lösungen von Alkalimetallchloriden, weil dann komplexe Verbindungen entstehen. Diese werden beim Verdünnen mit Wasser zersetzt, wobei sich wieder Blei(II)-chlorid abscheidet.

c) Kaliumjodid fällt gelbes Blei(II)-jodid:



Auch Blei(II)-jodid ist in heißem Wasser löslich, jedoch wesentlich schwerer als Blei(II)-chlorid. 232 Teile siedendes Wasser lösen 1 Teil Blei(II)-jodid zu einer farblosen Flüssigkeit. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert Blei(II)-jodid in goldgelben Blättchen wieder aus. Blei(II)-jodid ist im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung komplexer Ionen löslich:



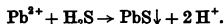
Fällung von Blei(II)-Ionen durch Schwefelwasserstoff 247

Reagenzglas, Schwefelwasserstoffentwickler

Blei(II)-salzlösung

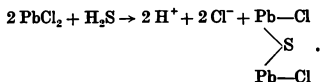
Durchführung: Im Reagenzglas leitet man Schwefelwasserstoff in eine Blei(II)-salzlösung.

Ergebnis: Aus schwach sauren, neutralen und alkalischen Blei(II)-salzlösungen wird schwarzes Blei(II)-sulfid ausgefällt:



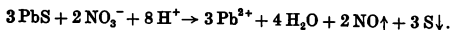
Bemerkungen:

a) Aus salzsäuren Lösungen entsteht häufig zuerst ein orangeroter Niederschlag von Blei(II)-sulfidchlorid:



Beim Einleiten von weiterem Schwefelwasserstoff wird das Blei(II)-sulfidchlorid in schwarzes Blei(II)-sulfid verwandelt.

b) In siedender 2n Salpetersäure und in heißer konzentrierter Salpetersäure ist Blei(II)-sulfid löslich; es geht in Blei(II)-nitrat über, wobei Schwefel abgeschieden wird:



Ein Teil des Schwefels wird durch Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydiert, so daß es zur Bildung eines weißen Sulfatniederschlags kommt.

Gesamtreaktion:



248 Fällung von Blei(II)-Ionen durch Schwefelsäure und Sulfate

Reagenzgläser

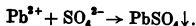
Blei(II)-salzlösung, Schwefelsäure (verd.), Sulfatlösung

Durchführung: In Reagenzgläsern versetzt man Blei(II)-salzlösung mit

a) verdünnter Schwefelsäure,

b) einer Sulfatlösung.

Ergebnis: In Schwefelsäure und lösliche Sulfate fällen weißes, feinkörniges, schwerlösliches Bleisulfat:



249 Fällung von Blei(II)-Ionen durch Kaliumchromat und Kaliumdichromat

Reagenzgläser

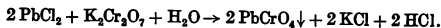
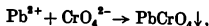
Blei(II)-salzlösung, Kaliumchromatlösung, Kaliumdichromatlösung

Durchführung: In Reagenzgläsern versetzt man Blei(II)-salzlösung mit

a) Kaliumchromatlösung,

b) Kaliumdichromatlösung.

Ergebnis: In beiden Fällen entsteht eine gelbe Fällung von schwerlöslichem Blei(II)-chromat:



Bemerkung: Bleichromat löst sich in starken Säuren; es ist in Äthansäure, in mit Natriumäthanat gepufferten Lösungen und in Wasser sehr schwer löslich. Daher fällt auch mit Kaliumdichromat kein Bleidichromat aus. Dichromat-Ionen sind nur in stark saurer Lösung beständig, während in äthansaurer oder neutraler Lösung das Gleichgewicht zugunsten der Chromat-Ionen verschoben ist.

250 Benzidinblau-Reaktion (Tüpfelreaktion)

Tüpfelpapier, Glasstab

Wasserstoffperoxid, Blei(II)-salzlösung, Wasser (siedend), äthansäure (essigsäure) 4,4-Diaminodiphenyl-(Benzidin-)lösung, Ammoniaklösung

Durchführung: Tüfelpapier wird mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxid ange-tüpfelt. Dann bringt man einen Tropfen Blei(II)-salzlösung (bzw. Untersuchungs-flüssigkeit) darauf und hält das Tüfelpapier in Wasserdampf. Hierdurch bildet sich am Tüfelpapier Blei(IV)-oxid, während das überschüssige Wasserstoffperoxid zer-stört wird. Nach dem Erkalten bringt man auf das vorbehandelte Tüfelpapier einen Tropfen äthansaurer Benzidinlösung.

Ergebnis: Es entsteht ein blauer Fleck.

Erläuterung: Benzidin $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ wird durch Blei(IV)-oxid oxydiert, wobei blaugefärbte Verbindungen („Benzidinblau“) entstehen.

Mikrochemischer Bleinachweis 251

Mikroskop, Objektträger, Bunsenbrenner, Tiegelzange

Blei(II)-salzlösung

dazu:

a) *Kaliumjodid*

b) *Kupferäthanolat-lösung, Äthansäure (konz., Eisessig), Ammoniumäthanolat-lösung, Kalium-nitrat-lösung (gesättigt)*

Durchführung a: Man gibt einen Tropfen der Blei(II)-salzlösung auf einen Objekt-träger und setzt ein Körnchen Kaliumjodid zu.

Ergebnis: Es bilden sich zitronengelbe Kristalle von Blei(II)-jodid PbJ_2 in regulären Dreiecken mit abgestumpften Ecken. In auffallendem Licht zeigen die Kristalle Perlmutterglanz. Nach einiger Zeit wandeln sie sich in Nadelbündel um.

Bemerkung: Man achte darauf, daß nicht zuviel Reagens zugegeben wird! Im Über-schuß des Fällungsmittels löst sich Blei(II)-jodid zu farblosen Komplexsalzen. Beim anschließenden Verdünnen scheidet sich Blei(II)-jodid wieder ab, falls der Überschuß an Reagens nicht zu groß ist.

Durchführung b: Ein Tropfen Blei(II)-salzlösung (bzw. Untersuchungsflüssigkeit) wird mit einem Tropfen Kupferäthanolat-lösung vermischt und auf dem Objektträger über der Flamme zur Trockne eingedampft. Inzwischen vermischt man gleiche Teile Wasser, konzentrierte Äthansäure und Ammoniumäthanolat-lösung und gibt zu dem Gemisch das gleiche Volumen einer gesättigten Kaliumnitrat-lösung.

Nach dem Erkalten wird ein Tropfen des angesetzten Gemisches neben den Rück-stand auf dem Objektträger gegeben. Durch leichtes Neigen läßt man die Flüssigkeit über den Rückstand fließen.

Ergebnis: In der tiefgrünen Flüssigkeit scheiden sich leber- bis dunkelbraune be-ziehungsweise schwarze Würfel ab.

Bemerkung: Durch Verdünnen des Reagens werden größere Kristalle erzielt, doch gleichzeitig wird die Empfindlichkeit der Reaktion vermindert.

Reaktion fester Blei(II)-salze auf der Holzkohle 252

Lötrohr, Bunsenbrenner, Holzkohle in Stücken

Natriumkarbonat (Soda), festes Blei(II)-salz

Durchführung: Man vermischt Blei(II)-salz mit der doppelten Masse Natriumkarbonat und erhitzt das Gemisch auf der Holzkohle vor dem Lötrohr.

Ergebnis: Alle Bleiverbindungen ergeben ein silberglänzendes duktiles Metallkorn, das sich mit dem Hammer leicht breitschlagen läßt. Das Metallkorn ist von einem gelben, weiß gesäumten Belag von Blei(II)-oxid umgeben.

Eigenschaften des Bleis

253 Blei ist duktil

- a) Bleiblech
- b) Bleirohr
- c) Hammer, Schraubenbolzen, Amboß (bzw. feste Unterlage)
Bleiblech

Durchführung a: Man prüft die Härte eines Bleiblechs durch Ritzen mit dem Fingernagel.

Ergebnis: Blei wird durch den Fingernagel geritzt; es hat die Härte 1,5. (Nach der Durchführung Hände waschen!)

Durchführung b: Man versucht, ein Bleirohr zu biegen.

Ergebnis: Bleirohre lassen sich bei nicht zu großer Wandstärke ohne große Kraftanstrengung biegen.

Durchführung c: Blei wird mit dem Hammer auf einer festen Unterlage bearbeitet. Man legt starkes Bleiblech auf einen Schraubenbolzen und schlägt wiederholt mit dem Hammer darauf.

Ergebnis: Blei läßt sich breit schlagen. Man kann durch Bearbeitung eines Bleiblechs mit dem Hammer Abdrücke von untergelegten reliefartigen Gegenständen anfertigen.

Bleiverbindungen

254 Anodische Oxydation von Blei

Der Versuch zeigt das Wesen der anodischen Oxydation und ist ein wichtiger Vorbereitungsversuch für die Besprechung des Bleiakkumulators.

Küvette, 2 Krokodilklemmen, Stromzuleitungen,
Gleichspannungsquelle
2 Bleibleche, Schwefelsäure (25% ig)

Durchführung: In eine Küvette werden zwei gebogene Bleiplatten als Elektroden an zwei gegenüberliegenden Wänden eingehängt (Abb. 76), mit je einer Krokodilklemme versehen und mit einer Gleichspannungsquelle von 10 V verbunden. Dann füllt man die Küvette mit verdünnter Schwefelsäure und schaltet den Strom ein.

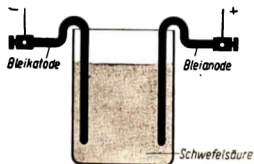
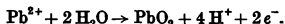


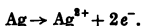
Abb. 76
Anodische Oxydation einer Bleiplatte

Ergebnis: Bereits nach kurzer Zeit bedeckt sich die Anode mit einem braunen Überzug von Blei(IV)-oxid.

Erläuterung: Eine Oxydation besteht stets in einem Elektronenentzug. Oxydationsmittel sind daher elektronenentziehende Stoffe. Da bei der Elektrolyse die Anode als die positive Elektrode dem Elektrolyten Elektronen entzieht und sie dem positiven Pol der Stromquelle zuleitet, wirkt auch die Anode oxydierend („anodische Oxydation“):



Bemerkung: Man kann den gleichen Versuch mit einer Silberblechanode wiederholen. Hierbei bildet sich durch anodische Oxydation ein schwarzer Belag von Silber(II)-oxid:



Blei(IV)-oxid als Oxydationsmittel 255

a) Abdampfschale, Schwefelwasserstoffentwickler, zur Spitze ausgezogenes Glasrohr

Blei(IV)-oxid (getrocknet)

b) Abdampfschale, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Bunsenbrenner

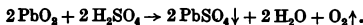
Schwefelsäure (konz.), Blei(IV)-oxid

Durchführung a: Gut vorgetrocknetes Blei(IV)-oxid wird in eine kleine Abdampfschale gebracht. Dann leitet man unter dem Abzug Schwefelwasserstoff aus einem Gasentwickler durch ein zur Spitze ausgezogenes Glasröhrchen direkt auf das Blei(IV)-oxid.

Ergebnis: Unter starker Erwärmung wird der Schwefelwasserstoff oxydiert, wobei er sich entzündet.

Durchführung b: In einer Abdampfschale wird konzentrierte Schwefelsäure mit Blei(IV)-oxid gemischt und dann leicht erwärmt.

Ergebnis: Unter Sauerstoffentwicklung entsteht Blei(II)-sulfat:



Thermische Zersetzung von Blei(II)-nitrat 256

Mörser mit Pistill, Bunsenbrenner

Blei(II)-nitrat (krist.)

außerdem:

a) Glühröhrchen, Tiegelzange, Holzkohle (in Stücken), Lötrohr, Reagenzglas

b) schwererschmelzbares Reagenzglas, durchbohrter Stopfen, rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr, Reagenzglas mit Wasser, Stativ, Lackmuspapier

c) außerdem: Retorte, Vorlage, Stativ

d) außerdem: Retorte, Stativ, Asbestdrahtnetz, einfach durchbohrter Stopfen, 2 Gasableitungsrohre, U-förmiges Kondensationsrohr, Kühlgefäß, Kältemischung, pneumatische Wanne, Standzylinder, Holzspan

Durchführung a (Zersetzung im Glühröhrchen und Untersuchung des festen Rückstandes): Kristallines Blei(II)-nitrat wird im Mörser zerrieben, in ein Glühröhrchen gefüllt und mit dem Bunsenbrenner erhitzt.

Ergebnis: Es schmilzt unter Knistern, während sich rotbraune Dämpfe entwickeln.

Erläuterung:



Weiterführung: Man prüft den Rückstand
1. auf seine Löslichkeit in Wasser,
2. durch Erhitzen auf der Holzkohle vor dem Lötrohr.

Ergebnis: Der Rückstand ist in Wasser unlöslich.

Beim Erhitzen auf Holzkohle bilden sich ein duktiles silberglänzendes Metallkorn aus Blei und ein gelber Belag von Blei(II)-oxid.

Durchführung b (Zersetzung im Reagenzglas und Untersuchung der Gase): Man füllt pulverisiertes Blei(II)-nitrat in ein schwerschmelzbares Reagenzglas und verschließt dieses mit einem durchbohrten Stopfen, in dessen Bohrung ein Gasableitungsrohr steckt (Abb. 77). Das Glas wird an ein Stativ gespannt. Das Gasableitungsrohr reicht tief in ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas. Dann erhitzt man das Glas mit der Substanz.

Ergebnis: Es entstehen wieder braunrote Dämpfe, die von dem Wasser der Vorlage vollständig absorbiert werden.

Weiterführung: Man prüft das Wasser mit Lackmuspapier.

Ergebnis: Lackmuspapier wird gerötet.

Bemerkung: Man kann das Wasser der Vorlage auf Nitrit-Ionen und Nitrat-Ionen prüfen und damit das Entstehen von salpetriger Säure und von Salpetersäure nachweisen.

Durchführung c (Zersetzung in der Retorte): Fein zerriebenes Blei(II)-nitrat wird in eine Retorte gefüllt und diese mit abwärts geneigtem Halsteil an ein Stativ gespannt (Abb. 78). Über den Hals schiebt man eine mit Wasser gefüllte Vorlage und erhitzt dann die Retorte.

Ergebnis: Das Salz schmilzt unter Knistern. Rotbraune Dämpfe entweichen in die Vorlage und werden vom Wasser absorbiert. Die entstandene Salpetersäure und salpetrige Säure in der Vorlage werden nachgewiesen.

Durchführung d (Zersetzung in der Retorte und Gewinnung von Stickstoffdioxid und Sauerstoff): Eine Retorte wird höchstens zu einem Drittel mit pulverisiertem Blei(II)-nitrat gefüllt und mit leicht schräg nach oben gerichtetem Halsteil an ein Stativ gespannt (Abb. 79). Man verbindet den Hals-

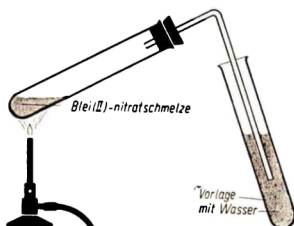
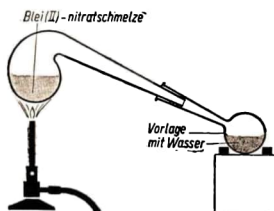


Abb. 77 Thermische Zersetzung von Blei(II)-nitrat im Reagenzglas

Abb. 78 Thermische Zersetzung von Blei(II)-nitrat in der Retorte



teil mit einem Gasableitungsrohr, das in ein U-förmiges Kondensationsrohr führt. Dieses wird mit einer Kältemischung von Ammoniumchlorid und Schnee oder zerkleinertem Eis umgeben und sein zweites Ende mit einem Gasableitungsrohr verbunden, das in einer pneumatischen Wanne in einen wassergefüllten Standzylinder mündet. Nun wird das Blei(II)-nitrat über einem Asbestdrahtnetz mäßig bis zum Schmelzen erhitzt. Durch die starke Gasentwicklung schäumt die Masse auf; der nach oben gerichtete Retortenhals verhindert ein Übertreten der Schmelze in das Kondensationsrohr und ein Übertreten wegspritzender Kristalle in das Gasableitungsrohr. Das Gas im Standzylinder prüft man mit einem glimmenden Span. *Ergebnis:* In der Retorte entsteht ein rotbraunes Gas, das sich in dem Kondensationsrohr zu einer hellgelben Flüssigkeit und bei stärkerer Kühlung zu farblosen Kristallen verdichtet. Das farblose Gas im Standzylinder läßt einen glimmenden Span auf-flammen: Sauerstoffnachweis.

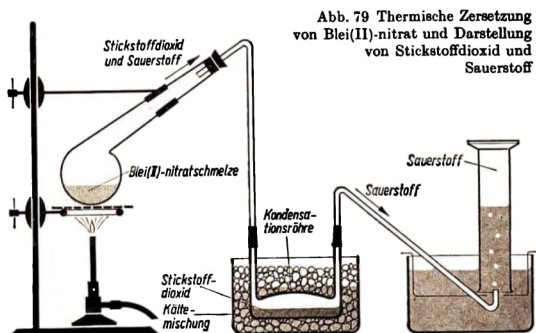
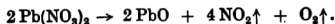


Abb. 79 Thermische Zersetzung von Blei(II)-nitrat und Darstellung von Stickstoffdioxid und Sauerstoff

Erläuterung:

Blei(II)-nitrat wird zersetzt:



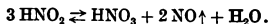
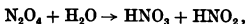
Rückstand im Kondensationsrohr
in der Retorte im Stand-
zylinder

In der Retorte entsteht rotbraunes Stickstoffdioxid.

Dieses verdichtet sich im Kondensationsrohr zu einer Flüssigkeit, die kurz unterhalb der Siedetemperatur ($K_p = 22,4^\circ\text{C}$) rotbraun ist, beim Abkühlen immer heller und schließlich farblos wird. Sie erstarrt bei $-10,2^\circ\text{C}$ zu farblosen Kristallen von Distickstofftetraoxid:



Dickstofftetroxid kann als gemischtes Anhydrid der salpetrigen Säure und der Salpetersäure betrachtet werden. Mit Wasser (Durchführung b und c) bildet es salpetrige Säure und Salpetersäure. Dabei geht die salpetrige Säure leicht in Salpetersäure und Stickstoffmonoxid (Stickoxid) über:



257 Blei(II)-sulfat und Blei(II)-karbonat

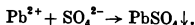
Beispiel der Umsetzung zwischen einem löslichen und einem schwerlöslichen Salz.

Erlenmeyerkolben, Abdampfschale, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Bunsenbrenner, Trichter, Filterpapier, Spritzflasche

Blei(II)-nitratlösung, Schwefelsäure (verd.), Natriumkarbonatlösung (konz.), Salpetersäure (verd.), Bariumchloridlösung

Durchführung: Blei(II)-nitratlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Ergebnis: Es bildet sich ein weißer Niederschlag von Blei(II)-sulfat:



Weiterführung: Man läßt den Niederschlag absetzen und wäscht ihn mehrmals aus, wobei das Waschwasser durch Dekantieren entfernt wird. Dann überträgt man den Niederschlag in eine Abdampfschale, übergießt ihn mit einer konzentrierten Lösung von Natriumkarbonat und erhitzt das Gemisch längere Zeit, wobei das verdampfende Wasser ersetzt wird. Zuletzt ist der Niederschlag abzufiltrieren und auf dem Filter mit Wasser auszuwaschen. Dann übergießt man ihn mit mäßig verdünnter Salpetersäure.

Ergebnis: Der Niederschlag löst sich unter Aufbrausen leicht auf. Das entweichende Gas kann als Kohlendioxid nachgewiesen werden.

Weiterführung: Die Lösung, die als Filtrat durch das Filter fließt, wird mit Bariumchloridlösung versetzt.

Ergebnis: Es fällt weißes Bariumsulfat aus.

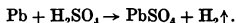
Erläuterung: Die Wechselzersetzung zwischen dem leichtlöslichen Natriumkarbonat und dem schwerlöslichen Blei(II)-sulfat ist nur dadurch möglich, daß Blei(II)-karbonat noch schwerer löslich ist als Bleisulfat, das heißt, daß $L_{\text{PbCO}_3} < L_{\text{PbSO}_4}$ ist. Bei Zusatz von Karbonat-Ionen zu einer Blei(II)-sulfatlösung wird das Löslichkeitsprodukt von Blei(II)-karbonat überschritten, und Blei(II)-karbonat fällt aus. Solange das System noch Blei(II)-sulfat enthält, dissoziiert dieses nach, weil die Blei(II)-Ionenkonzentration aufrechterhalten werden muß, die dem Löslichkeitsprodukt des Blei(II)-sulfats entspricht. Hat sich alles Blei(II)-sulfat gelöst, so liegt nunmehr in der Lösung die Blei(II)-Ionenkonzentration vor, die dem Löslichkeitsprodukt des Blei(II)-karbonats entspricht.

Akkumulatoren­glas, 2 bis 3 Akkumulatoren, Umschalter, elektrische Klingel, Verbindungsdrähte
2 Bleiplatten, Schwefelsäure (20%ig)

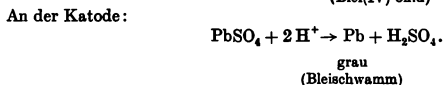
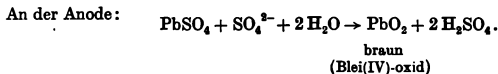
Durchführung: Man füllt ein Akkumulatoren­glas mit 20%iger Schwefelsäure und taucht 2 Bleiplatten ein. Dann schickt man den Strom von 2 bis 3 Akkumulatoren etwa 15 bis 20 Minuten durch die Zelle.

Ergebnis: Die positive Platte wird braun, die negative grau.

Erläuterung: Hängt man die Bleiplatten in Schwefelsäure, so überziehen sie sich mit einer dünnen Schicht Blei(II)-sulfat:



Beim Stromdurchgang finden folgende chemische Veränderungen an den Bleiplatten statt:



Trotz der sauren Lösung werden keine Wasserstoff-Ionen, sondern infolge der Überspannung Blei(II)-Ionen entladen, die aus dem Blei(II)-sulfat stammen. Erst wenn alle Blei(II)-Ionen abgeschieden sind, beginnt beim Laden die Wasserstoffabscheidung; dann muß die Ladung unterbrochen werden.

Weiterführung: Mit einem Umschalter schaltet man den Gleichstrom ab und schaltet beide Bleiplatten der Zelle kurz (Ausschalten des Primärstromes, wobei in den Stromkreis eine Klingel eingebaut ist; siehe Schaltskizze, Abb. 80!).

Ergebnis: Der Strom betätigt die Klingel.

Erläuterung: Die beim Laden verwendeten Elektroden weisen eine Spannung auf; sie bilden ein galvanisches Element. Beim Kurzschluß der Elektroden geht Strom vom Bleischwamm durch den Elektrolyt zum Blei(IV)-oxid (Entladen). Während der Entladung wird das Blei der Katode allmählich wieder zu Blei(II)-Ionen oxydiert, die mit Schwefelsäure Blei(II)-sulfat bilden. Das Blei(IV)-oxid der Anode wird zu Blei(II)-Ionen reduziert, welches ebenfalls Blei(II)-sulfat bildet (Umkehrung der obigen Reaktion). Die Vorgänge im Akkumulator lassen sich also in der Gleichung zusammenfassen:

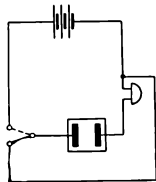


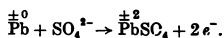
Abb. 80 Schaltbild



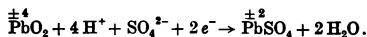
Damit ist die Entladung abgeschlossen, denn es besteht dann keine Spannung mehr.

Entladung:

An der Katode:



An der Anode:



Der Entladestrom ist ein Polarisationsstrom. Seine Richtung ist dem Ladestrom entgegengesetzt.

Bemerkungen:

1. Wenn Ladung und Entladung mehrere Male wiederholt werden (Formierung der Platten), hält der Polarisationsstrom immer länger an (Klingelzeichen).

2. Will man eine stärkere Formierung der Platten erreichen, so ladet man sie etwa 2 Stunden in einer etwa 22% igen Schwefelsäure auf, der je Liter 30 g Kaliumnitrat zugefügt sind. Anschließend werden die Platten aus dem Formierungsbad herausgehoben und in reine Akkumulatorensäure getaucht.

Quantitative Analyse

Die quantitative Analyse soll die massenmäßige Zusammensetzung von Stoffen oder Stoffgemischen bestimmen. Man unterscheidet die „Gewichtsanalyse“ (Gravimetrie), die Maßanalyse (Volumetrie) und die physikalische Analyse (elektrochemische und kolorimetrische Bestimmungen).¹

Im Unterricht sollte die Maßanalyse, die nur einen geringen Zeitaufwand erfordert, mehr als bisher beachtet werden. Einerseits ermöglichen maßanalytische Versuche vielfach, wichtige Tatsachen tiefer zu verstehen. Andererseits erzieht die Maßanalyse zu genauem und gewissenhaftem Arbeiten und ermöglicht, die Arbeitsergebnisse selbstkritisch einzuschätzen. Hinzu kommt, daß volumetrische Untersuchungen sehr häufig zur Überwachung und Kontrolle von Produktionsprozessen angewandt werden.

Dieser Erziehungswert drückt sich beim gravimetrischen Arbeiten noch viel stärker aus. Allerdings sind derartige Übungen sehr zeitraubend. In das vorliegende Kapitel sind dennoch die wichtigsten Arbeitsmethoden aufgenommen worden, um Material für die außerunterrichtliche Arbeit zu liefern. Die Arbeitsgemeinschaften sollten viel häufiger als bisher das gravimetrische und volumetrische Arbeiten pflegen.

Die Volumetrie (Maßanalyse)

Der Volumetrie liegt folgendes Prinzip zugrunde:

Man läßt die Substanz mit einem Reagens reagieren, das in einer Lösung von bekanntem Gehalt vorliegt, und bestimmt genau das Volumen, das zur vollständigen Umsetzung notwendig ist.

Dabei muß folgendes vorausgesetzt sein:

1. Der Volumetrie muß eine genau bekannte quantitative Umsetzung zugrunde liegen. Diese muß mit großer Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen.
2. Der Endpunkt der Titration, der sogenannte Äquivalenzpunkt, muß unmittelbar sichtbar sein, durch Indikatoren sichtbar gemacht oder auf andere Weise genau festgestellt werden können (z. B. durch Messung der Leitfähigkeit).

¹ Siehe Müller, G. O.: Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, Leipzig 1952, oder ein anderes weiterführendes Lehrbuch der quantitativen Analyse.

Arten der Volumetrie: Die Arten der Titration lassen sich einmal nach dem Reaktionstyp unterscheiden, der der Analyse zugrunde liegt: Die *Azidimetrie* und *Alkalimetrie* sind Säuren-Basen-Titrationsarten, die *Oxydimetrie* eine Titration, der Redoxreaktionen zugrunde liegen, und die *Fällungsreaktionen*.

Im Unterricht der allgemeinbildenden Schulen lassen sich die Azidimetrie und die Alkalimetrie durchführen. Aber auch oxydimetrische Bestimmungen können angewandt werden (z. B. die Manganometrie). Diese Übungen sind für den Unterricht gut geeignet, da der Äquivalenzpunkt teilweise noch deutlicher erkennbar ist. Die Oxydimetrie setzt allerdings bei den Schülern umfangreiche Kenntnisse voraus (z. B. Manganometrie).

Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit ergibt sich aus den Möglichkeiten zur Bestimmung des Endpunktes der Titration: Bei den bisher genannten Verfahren ist der Endpunkt unmittelbar (Oxydimetrie) oder durch Indikatoren (Azidimetrie) leicht erkennbar. In anderen Fällen bestimmt man den Endpunkt, in dem die Leitfähigkeitsänderung (*Konduktometrie*) oder die Änderung der elektromotorischen Kraft (potentiometrische Titration) gemessen wird. Da für diese Arten der Volumetrie ein größerer experimenteller Aufwand nötig ist, beschreiben wir hier lediglich ein vereinfachtes konduktometrisches Verfahren.

Meßgeräte

Die charakteristischen Meßgeräte für die Volumetrie sind Meßkolben, Pipetten und Büretten.

Meßkolben: Meßkolben (Abb. 81) gibt es in den Größen 10, 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000, 3000 und 5000 ml. Im Unterricht der allgemeinbildenden Schule benötigen wir reichlich Meßkolben der Größen 50, 100, 250 und 1000 ml. Kolben der Größen 2000 bis 5000 ml werden kaum gebraucht. Die Meßkolben besitzen am Hals eine Eichmarke und können mit Schliffstopfen verschließbar sein. Die Meßgenauigkeit ist von der Weite des Kolbenhalses abhängig. Die Halsweiten sind genormt und betragen beispielsweise

für 50 ml Inhalt 9 mm,

für 100 ml Inhalt 11 mm und

für 1000 ml Inhalt 17 mm.

Meßkolben sind auf Einguß geeicht. Im Gegensatz dazu sind Pipetten und Büretten auf Auslauf geeicht. Im ersten Falle entspricht die Eichmarke genau dem Volumen, das auf dem Meßkolben angegeben ist. Bei Eichung auf Auslauf entspricht die nach einer feststehenden Zeit (15 s) abgeflossene Flüssigkeitsmenge dem auf dem Gerät angegebenen Volumen, ungeachtet dessen, daß noch ein wenig der Flüssigkeit an den Wänden haften bleibt.

Im Meßkolben stellt man hauptsächlich Normallösungen her oder benutzt ihn zum Verdünnen gegebener Analysenlösungen

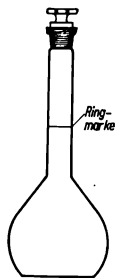


Abb. 81 Meßkolben



auf ein bestimmtes Volumen. Zum genauen Abmessen der Flüssigkeit wird mit der Spritzflasche destilliertes Wasser hinzugegeben, bis der Flüssigkeitsspiegel etwa 2 mm unter die Eichmarke reicht.

Nun hebt man den Meßkolben, bis sich der Eichring genau in Augenhöhe befindet und der hintere Ringteil vom vorderen gerade verdeckt wird. Wenn man in der Handhabung der Spritzflasche noch zu wenig geübt ist, füllt man mit einer Pipette weiter auf, bis der Flüssigkeitsmeniskus dem Eichring genau aufliegt (Abb. 82).

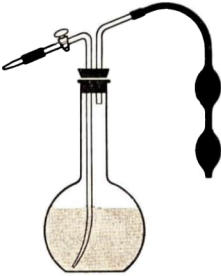


Abb. 83 Spritzflasche mit Gummigebläse

Besonders vorteilhaft ist eine Einrichtung, wie sie in Abbildung 83 dargestellt ist. Durch Betätigen des Gummigebläses und vorsichtiges Öffnen des Glashahnes kann das Wasser tropfenweise zugegeben werden.

Danach verschließt man den Meßkolben und schüttelt, bis die Lösung und das zugefügte destillierte Wasser durchmischt sind.

Pipetten: Es gibt zwei Arten von Pipetten: die Vollpipetten und die Meßpipetten. Die *Vollpipetten* gibt es für 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50, 100 und 200 ml. Insbesondere Pipetten für 1, 2, 5, 10 und 25 ml sollten in größerer Zahl vorhanden sein.

Vollpipetten sind dünne Saugrohre, die im mittleren Teil zylindrisch erweitert sind (Abb. 34a). Oberhalb der Erweiterung ist eine Eichmarke angebracht, die mindestens 10 cm vom oberen Ende der Pipette entfernt sein soll.

Die Pipetten sind auf Auslauf und meist auch auf Abstrich geeicht. Man benutzt die Pipetten wie folgt:

Die Pipettenspitze wird tief in die Flüssigkeit eingetaucht. Dann saugt man die Flüssigkeit mit dem Munde langsam bis über die Eichmarke an. Dabei darf kein Speichel in die Pipette gelangen. Nun verschließt man die Pipette rasch mit dem angefeuchteten Zeigefinger. Durch vorsichtiges Lüften des Zeigefingers (meist genügt ein vorsichtiges Drehen der Pipette) läßt man den Flüssigkeitsmeniskus so weit sinken, bis er der Eichmarke aufliegt. Auch hier muß die Eichmarke zum Ablesen wiederum genau in Augenhöhe gehalten werden. Die Flüssigkeit läßt man bei senkrecht gehaltener Pipette in das Gefäß ausfließen. Dabei soll die Auslaufspitze der Pipette der Glaswand anliegen. Nach 15 Sekunden streicht man die Auslaufspitze an der Gefäßwand ab.



Abb. 84 Meßpipette

Keinesfalls darf die anhaftende Flüssigkeit durch Ausblasen entfernt werden, da die Pipetten auf Auslauf geeicht sind.

Meßpipetten sind enge Rohre, die eine Graduierung besitzen. Mit ihnen kann man beliebige Flüssigkeitsvolumina abmessen. In der Gerätesammlung sollten Meßpipetten für 1, 2, 5, 25 und 50 ml vorrätig sein (Abb. 84). Für einige Schulversuche sind 1-ml-Meßpipetten mit 0,01-ml-Einteilung notwendig.



Zum Ansaugen von Flüssigkeiten, die giftige Dämpfe entwickeln, wie beispielsweise konzentrierte Ammoniaklösung, konzentrierte oder wenig verdünnte Salzsäure, Salpetersäure und andere, kann man sogenannte Fortunapipetten (Abb. 85) verwenden. Hier wird die Flüssigkeit durch Heben eines Glaskolbens angesaugt, der gasdicht in einem an die Pipette angesetzten Zylinder beweglich ist. Derartige Pipetten sollten in den Größen 1 ml (Teilung in 0,01 ml) und 5 ml vorrätig sein. Sind solche Pipetten nicht vorhanden, so saugt man die giftige oder gesundheitsschädliche Flüssigkeit mit der Wasserstrahlpumpe an: Man hält die obere Öffnung der Pipette an das Ende des Druckschlauches und erzeugt einen schwachen Sog. Sobald die Flüssigkeit über die Eichmarke gestiegen ist, verschließt man die Pipette wieder mit dem angefeuchteten Zeigefinger.

Büretten: Büretten sind graduierte Rohre, die eine genaue Dosierung von Flüssigkeiten ermöglichen. Damit der Bürette beliebige Flüssigkeitsvolumina entnommen und genau gemessen werden können, besitzt sie einen Glashahn oder einen Quetschhahn. Es gibt Büretten zu 10, 25, 50 und 100 ml. Auch Mikrobüretten zu 1 ml werden immer häufiger in der analytischen Chemie benutzt. Die Bürette wird an einem Stativ befestigt, so daß sie senkrecht steht. Hierfür werden eigens Bürettenklammern geliefert (Abb. 86).

Dann füllt man die Bürette bis zur Nullmarke mit der Maßlösung. Beim Ablesen muß man sorgfältig alle Ablesefehler vermeiden. Dazu sind zunächst die Hinweise zu beachten, die für das Arbeiten mit Pipette und Meßkolben gegeben worden sind.



Abb. 85
Fortunapipette

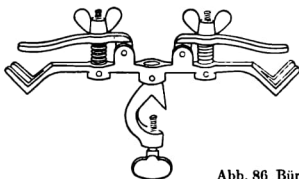


Abb. 86 Bürettenklemme, zweiarmig

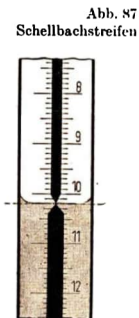


Abb. 87
Schellbachstreifen

Ferner muß man nach Entnahme eines Flüssigkeitsvolumens vor dem Ablesen etwa 30 Sekunden warten, damit die an der Wand haftende Lösung abfließt.

Bei der Arbeit mit farblosen und klar durchsichtigen Lösungen leisten Büretten mit Schellbachstreifen gute Dienste. Hier ist die Rückwand milchglasähnlich und besitzt einen blauen Streifen (Abb. 87).

Durch Reflexion der oberen und der unteren Fläche des Meniskus erscheint der blaue Streifen beiderseits eingekrümmt und gestattet somit ein genaues Ablesen. Bei intensiv gefärbten Lösungen (z. B. Kaliumpermanganat) versagt der Schellbachstreifen. Hier muß die obere Fläche des Meniskus beim Ablesen zugrundegelegt werden. Ferner ist zu beachten, daß sich beim Ablesen der Flüssigkeitsspiegel genau in Augenhöhe befindet.

Reinigung der Meßgeräte

Trotz sorgfältigen Spülens der Meßgeräte mit destilliertem Wasser haftet an den Innenwänden oft ein grauer Belag, an dem Wassertropfen hängenbleiben und der die Ausbildung des Meniskus an der Eichmarke beeinflußt. Damit werden die Ergebnisse verfälscht. Alle Meßgeräte müssen deshalb vor dem Gebrauch sorgfältig gereinigt werden.

a) *Vorreinigung*: Zunächst bringt man die Meßgeräte in die warme Lösung eines Waschmittels oder besser Geschirrspülmittels (z. B. „Fit“ oder „FW 6“) und läßt sie 10 Minuten liegen. Anschließend wird mit warmem Wasser, dem noch eine Messerspitze des Spülmittels zugesetzt wurde, nachgewaschen. Nun spült man mehrmals mit destilliertem Wasser. Bei den meisten Schulversuchen, namentlich bei azidimetrischen und alkalimetrischen Messungen, reicht diese Reinigung bereits aus. Anderenfalls bereitet man sich eine Chromschwefelsäure- oder eine alkalische Kaliumpermanganatlösung.

b) *Reinigung mit Chromschwefelsäure*: Man stellt aus pulverisiertem Kaliumdichromat eine kaltgesättigte Lösung her und läßt in dünnem Strahl ein Drittel bis ein Fünftel des Volumens der Lösung konzentrierte Schwefelsäure zufließen.

Dabei erwärmt sich die Lösung sehr stark. Man füllt die noch heiße Lösung in die Geräte, die gereinigt werden sollen, und läßt das Reinigungsmittel eine halbe Stunde einwirken. Bei wiederholter Verwendung erwärmt man die Chromschwefelsäure auf 50 °C.

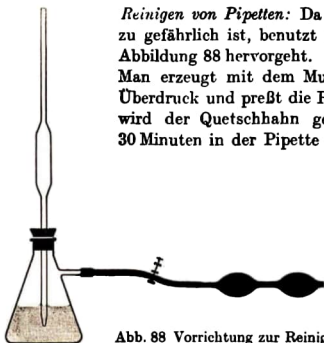
Gefahrenhinweis: Man lasse keinesfalls Schüler mit Chromschwefelsäure arbeiten! Chromschwefelsäure zerstört organische Substanz!



c) *Reinigung mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung*: Man stellt eine konzentrierte Kaliumpermanganatlösung her, fügt etwa ein Fünftel des Volumens konzentrierte Natron- oder Kalilauge hinzu und verwendet die Lösung ebenso wie die Chromschwefelsäure. Dabei sind die gleichen Vorsichtsmaßregeln zu beachten.

Im Anschluß spült man mit Leitungswasser, bis dieses völlig klar bleibt und reinigt schließlich mehrmals mit destilliertem Wasser.

Von der Reinigung mit rauchender Salpetersäure sollte man wegen der großen Gefährlichkeit unbedingt absehen.



Reinigen von Pipetten: Da das Ansaugen der Reinigungsflüssigkeit zu gefährlich ist, benutzt man eine Vorrichtung, deren Prinzip aus Abbildung 88 hervorgeht.

Man erzeugt mit dem Munde oder mit dem Gummigebläse einen Überdruck und preßt die Reinigungsflüssigkeit in die Pipette. Dann wird der Quetschhahn geschlossen und die Reinigungsflüssigkeit 30 Minuten in der Pipette gelassen.

Abb. 88 Vorrichtung zur Reinigung von Pipetten

Normallösungen

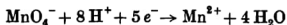
Für die volumetrischen Bestimmungen benötigt man Normallösungen. Eine einnormale Lösung (1n Lösung) enthält beispielsweise ein Grammäquivalent des betreffenden Stoffes im Liter gelöst.

Dadurch erreicht man, daß beispielsweise eine einnormale Salzsäure durch das gleiche Volumen einer einnormalen Lauge gerade neutralisiert wird. Im Unterricht der allgemeinbildenden Schulen werden hauptsächlich 0,1-normale Lösungen (0,1n Lösungen) benutzt.

Die Äquivalentmasse (Äquivalentgewicht) eines Stoffes ist der Quotient aus der relativen Atommasse (Atomgewicht) bzw. der relativen Molekülmasse (Molekulargewicht) und der Wertigkeit.

Zum Beispiel enthält eine n Natronlauge ein Mol Natriumhydroxid im Liter gelöst, denn wir können die Hydroxid-Gruppen als einwertig betrachten. Auch die n-Salzsäure enthält ein Mol Chlorwasserstoff in einem Liter Lösung. Hingegen enthält die n Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Mol H_2SO_4 im Liter, da die Sulfat-Gruppe zweiwertig ist.

Eine normale Kaliumpermanganatlösung enthält $\frac{1}{5}$ Mol KMnO_4 im Liter, denn in saurer Lösung findet die Reaktion nach der Gleichung:



statt, das heißt, Mn^{VII} geht in Mn^{II} über. Dadurch kann ein Mol Kaliumpermanganat 5 Grammatome Eisen aus der zweiwertigen in die dreiwertige Stufe überführen. An Normallösungen müssen einige weitere Bedingungen gestellt werden: Sie müssen absolut rein sein und dürfen sich bei längerem Stehen nicht in ihrer Zusammensetzung ändern.

Lösungen von Natriumäthandiat (Natriumoxalat), Silbernitrat oder Natriumchlorid

genügen beispielsweise diesen Bedingungen; man bezeichnet deshalb derartige Stoffe als Urtitersubstanzen. Verdünnte Lösungen von Säuren und Laugen verändern sich dagegen allmählich. Säuren nehmen beispielsweise Ammoniak aus der Luft auf; Laugen absorbieren Kohlendioxid. So verändert sich der Wirkungswert (Titer) dieser Lösungen mit der Zeit. Besonders stark verändert sich die Lösung von Kaliumpermanganat.

Da diese Substanzen aber in der Volumetrie dennoch eine große Rolle spielen, prüft man die entsprechenden Normallösungen öfter mit der Normallösung einer Urtitersubstanz: „Man stellt die Lösung ein“. Die Abweichungen von der Normalität (bzw. 0,1 Normalität) bezeichnet man als Faktor. Der Faktor ist der Quotient aus der ermittelten Normalität und der erstrebten Normalität.

Ist der Faktor einer 0,1n Salzsäure beispielsweise mit 1,008 angegeben, so ist die Lösung nicht genau 0,1, sondern 0,1008 normal. Bei einer Titration von 100 ml 0,1n Natronlauge mit dieser Lösung werden nicht genau 100 ml Säure, sondern nur $\frac{100}{1,008} = 99,2$ ml Säure verbraucht.

Daraus geht hervor, daß sich die Normalitäten (n) umgekehrt verhalten wie die bei der Titration verbrauchten Volumina (V):

$$n_1 : n_2 = V_2 : V_1.$$

In unserem Beispiel gilt:

$$n_{\text{HCl}} : n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} : V_{\text{HCl}},$$

$$n_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}},$$

$$V_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{n_{\text{HCl}}},$$

$$V_{\text{HCl}} = \frac{1 \cdot 100}{1,008},$$

$$V_{\text{HCl}} = 99,2 \text{ ml}.$$



In der Praxis stellt man daher nur annähernd normale oder 0,1-normale Lösungen von Kaliumpermanganat oder anderen her und stellt sie dann mit der Lösung einer Urtitersubstanz ein.

Die häufig angewandte Urtitersubstanz ist Natriumäthandiat. In den allgemeinbildenden Schulen wird man kaum Normallösungen durch Abwägen von Urtitersubstanzen herstellen, da von der Industrie gelöste Urtitersubstanzen geliefert werden, die lediglich auf 1 l verdünnt werden müssen. Diese Substanzen kommen unter dem Namen Testal-Urtitersubstanzen in den Handel.

Herstellung einer 0,1n Lösung aus einer Testal-Urtitersubstanz: Im Handel sind Urtitersubstanzen erhältlich, die in Ampullen eingeschmolzen sind (Abb. 89). Durch Auflösen dieser Substanz auf 1 l abgekochtes destilliertes

Abb. 89 Testal-Urtitersubstanz in einer Ampulle



Abb. 90 Glasdorn zum Zertrümmern von „Fixanal“-Ampullen

Wasser kann man bequem alle zur Maßanalyse im Unterricht notwendigen Normallösungen herstellen.

Man setzt auf einen sorgfältig gereinigten 1000-ml-Meßkolben einen Trichtervorstoß für Glasfiltertiegel. In diesen setzt man den Glasdorn ein, der meist vom Herstellerwerk mitgeliefert wird (Abb. 90). Muß man ihn selbst herstellen, so erhitzt man einen Glasstab passender Dicke etwa 10 cm von einem Ende entfernt unter ständigem regelmäßigen Drehen und schiebt ihn unter weiterem Erhitzen und gleichzeitigem Drehen zusammen.

Dann zieht man den Glasstab hinter der Verdickung zu einer kurzen Spitze aus.

Nun wird die Ampulle, die unten eingebuchtet ist, auf den Dorn gestoßen. Mit einem spitzen Gegenstand (Pinzette o. ä.) stößt man nun auch die obere Einbuchtung auf und läßt die Lösung ausfließen.

Die Ampulle spritzt man, ohne sie aus dem Trichtervorstoß zu heben, sorgfältig mit abgekochtem destilliertem Wasser von möglichst genau 20 °C aus¹. Dabei muß auch der obere Teil der Ampulle ausgespritzt werden.

Es ist darauf zu achten, daß keine Glassplitter in den Meßkolben gelangen. Um diese Möglichkeit auszuschließen, kann man in den Hals des Trichtervorstoßes einen lockeren Bausch Glaswolle bringen, der vorher in Königswasser ausgekocht und mit destilliertem Wasser mehrmals gespült worden ist. Hat man die Substanz durch wiederholtes Ausspritzen der Ampulle vollständig in den Meßkolben überführt, so füllt man mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke auf.

Azidimetrische Titrationsen

259 Titration einer 0,1n Salzsäure mit einer 0,1n Natronlauge

Diese Titration mit Lauge und Säure bekannter Konzentration soll ermöglichen, bei der Arbeit auftretende Fehler zu erkennen und zu vermeiden und soll ferner Einsicht in das Wesen der Neutralisation vermitteln.

*Bürette, Pipette, Becherglas, Stativmaterial, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz
Salzsäure (0,1 n), Natronlauge (0,1 n), Phenolphthalein- oder Methylorangefärbung*

Durchführung: Ein Becherglas und die Bürette werden sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgespült und die Bürette noch mit 5 bis 10 ml der 0,1n Salzsäure nachgespült. Mit einer Pipette bringt man 20 ml Natronlauge in das gespülte Becherglas, verdünnt mit destilliertem gekochtem Wasser auf 150 ml und setzt 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu. Nun ist die Bürette bis zur Nullmarke mit der 0,1n Salzsäure aufzufüllen und bis zum Umschlagbereich des Indikators zu titrieren. Dazu läßt man zuerst die Salzsäure in kräftigem Strom ausfließen; in der Nähe des Äquivalenz-

¹ Beträgt die Temperatur des verwendeten Wassers 15 °C, so ergibt sich bereits eine Abweichung von 0,24 ml. Die Lösung ist also in diesem Falle konzentrierter als 0,1 n.

punktes gibt man nur jeweils einen Tropfen zu und schüttelt die Flüssigkeit im Becherglas. Ist der Indikator entfärbt, so kocht man die Lösung im Becherglas kurz auf, um die Kohlensäure zu entfernen. Dabei färbt sich der Indikator wieder rot, und man titriert zu Ende.

Wird Methylorange verwendet, kann das Aufkochen entfallen. Man bemühe sich, das sogenannte „Übertitrieren“ – einen Hauptfehler bei der Maßanalyse – zu vermeiden.

Erläuterung: Der scharfe Äquivalenzpunkt kann durch folgende Überlegung erklärt werden.

Angenommen, man geht von einem Liter 0,2n Salzsäure aus, so beträgt die Wasserstoff-Ionenkonzentration $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Das entspricht einem pH-Wert von 0,7¹.

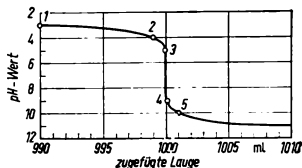


Abb. 91 Titrationskurve für die Neutralisation einer starken Säure durch eine starke Base

Hat man nun 990 ml einer 0,2 n Kalilauge zugesetzt, so befindet sich noch der hundertste Teil der Ausgangskonzentration an nicht neutralisierter Säure im Gefäß, das sind $0,002 \text{ mol}$. Da das Volumen der Lösung jetzt annähernd 2 l ausmacht, beträgt die Konzentration an Wasserstoff-Ionen $0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, dies entspricht einem pH-Wert von 3 (siehe Punkt 1 der grafischen Darstellung, Abb. 91). Fügt man weitere 9 ml der Base zu, so daß insgesamt 999 ml zugegeben worden sind, so enthalten die

2 l Lösung noch $1 \text{ ml} = 0,0002 \text{ mol}$ an nicht neutralisierter Säure. Die Konzentration an Wasserstoff-Ionen beträgt $0,0001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; das entspricht einem pH-Wert von 4 (siehe Punkt 2 der grafischen Darstellung).

Ein Zusatz von weiteren 0,9 ml der Lauge führt dazu, daß die Wasserstoff-Ionenkonzentration $= 0,00001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und der pH-Wert $= 5$ ist (siehe Punkt 3 der grafischen Darstellung). Durch einen Zusatz von 0,2 ml weiterer Lauge wäre nicht nur alle Säure neutralisiert, sondern es bestünde ein Überschuß an 0,1 ml Lauge. Damit wird die Hydroxid-Ionenkonzentration $= 0,00001 (10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Da $[\text{H}]^+ \cdot [\text{OH}]^- = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ ist, beträgt in diesem Falle $[\text{H}]^+ = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Damit ist der pH-Wert auf 9 gesunken. Bei Zufuhr von insgesamt 1001 ml Lauge beträgt der pH-Wert 10 usw.

So führt der Zusatz von 0,2 ml Lauge zu einem Sprung von $\text{pH} = 5$ nach $\text{pH} = 9$, der mit Indikatoren genau erkannt werden kann.

Weiterführung: Man titriert in gleicher Weise eine etwa 0,1n Salzsäure.

¹ $\lg 0,2 = 0,3010 - 1 = -0,6990$. Da wir unter dem pH-Wert den negativen Logarithmus der Wasserstoff-Ionenkonzentration je Liter verstehen, entspricht eine Wasserstoff-Ionenkonzentration von $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ einem pH-Wert von 0,6990, aufgerundet $= 0,7$.

260 Gehaltsbestimmung einer verdünnten Schwefelsäure

*Pipette (10 ml), Bürette, Meßkolben, Becherglas, Stativmaterial
Natronlauge (0,1 n), Phenolphthaleinlösung, Schwefelsäure (etwa 2 n), destilliertes Wasser*

Vorbereitende Arbeiten: Wenn die Schwefelsäure etwa zweinormal ist, wären zur Neutralisation von 10 ml 2n Schwefelsäure etwa 200 ml 0,1n Natronlauge notwendig. Deshalb mißt man mit einer Pipette 10 ml dieser Säure in einen 100-ml-Meßkolben und füllt bis zur 100-ml-Marke auf.

Durchführung: Nach gutem Durchmischen pipettiert man 10 ml dieser Lösung in ein gut gereinigtes und mehrmals mit destilliertem Wasser gespültes Becherglas und fügt wenige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu. Dann stellt man das Becherglas auf eine weiße Unterlage und titriert zweimal mit 0,1n Natronlauge.

Ergebnis (Berechnung der Normalität der Schwefelsäure): Sind zum Beispiel 19,0 ml Natronlauge mit dem Titer 1,000 zur Titration von 10 ml der vorgelegten Schwefelsäure verbraucht worden, so rechnen wir gemäß der Beziehung

$$n_1 : n_2 = V_2 : V_1$$

oder

$$n_{\text{NaOH}} : n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = V_{\text{H}_2\text{SO}_4} : V_{\text{NaOH}},$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}},$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}},$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,1 \cdot 19,0}{10},$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,19^1.$$

Da wir die Säure auf das zehnfache Volumen verdünnt haben, beträgt die ursprüngliche Konzentration 1,9 n.

261 Herstellung einer etwa 0,1n Natronlauge und Bestimmung ihres Gehaltes

*Technische Waage mit Wägesatz, Meßkolben (1000 ml), Bürette, Pipette, Becherglas, Abdampfschale
Phenolphthalein-(oder Methylorange-)lösung, Ätznatron (in Plätzchen), Salzsäure (0,1 n), oder Schwefelsäure (0,1 n), destilliertes Wasser*

Durchführung: Auf einer technischen Waage werden etwa 4,5 g Ätznatron (reinst) abgewogen und in eine kleine Abdampfschale gebracht. Nun spült man die Plätzchen mit destilliertem Wasser rasch mehrmals ab, um die an der Oberfläche meist entstehende Natriumkarbonatschicht zu entfernen.

¹ In diesem Falle erübrigt sich die Rechnung, da das Ergebnis direkt an dem Volumen der verbrauchten Lauge abzulesen ist. Wenn die Lauge jedoch nicht genau 0,1 normal ist, sondern einen davon abweichenden Titer hat, sind derartige Rechnungen notwendig.

Man gibt das Ätznatron in einen Meßkolben oder notfalls in eine 1 l fassende Enghalsflasche und füllt mit abgekochtem destilliertem Wasser auf 1 l auf.

20 ml der hergestellten Natronlauge werden gegen 0,1n Salzsäure oder Schwefelsäure titriert, und der Titer wird ermittelt.

Ergebnis: Zur Titration von 20 ml der hergestellten Natronlauge seien 21 ml 0,1n Salzsäure verbraucht worden. Dann gilt:

$$V_{\text{NaOH}} \cdot n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{HCl}},$$

$$V_{\text{NaOH}} \cdot n_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} \cdot n_{\text{HCl}},$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot n_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}},$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{21 \cdot 0,1}{20},$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,105.$$

Der Titer der hergestellten Natronlauge ist 1,05.

Stufenweise Titration der Phosphorsäure 262

Bürette, Pipette, Bechergläser

Phosphorsäure, Natronlauge (0,1n), Methylorange (oder Dimethylgelb oder Bromthymolblau), Natriumchlorid (z. A.), Natriumdihydrogenphosphat, Phenolphthalein (oder Thymolphthalein), destilliertes Wasser

Vorbereitende Arbeiten: Man ermittelt durch Vorversuche die Konzentration der Phosphorsäure und verdünnt sie so, daß ihre Konzentration etwa 0,1 bis 0,2 mol·l⁻¹ beträgt.

Durchführung a (Titration bis zur Bildung des Dihydrogenphosphats): Als Indikator verwendet man Methylorange, das bis zur Orangefärbung, oder Dimethylgelb, das bis zum Umschlag nach gelb titriert wird, oder Bromthymolblau.

Um den Äquivalenzpunkt genau feststellen zu können, löst man 6 g Natriumdihydrogenphosphat (0,05 mol) in einem Liter Wasser und füllt von dieser Lösung etwa das Volumen, das beim Erreichen des Äquivalenzpunktes vorliegt, in ein gleiches Becherglas, wie es bei der Titration angewandt wird. Dieser Lösung setzt man die gleiche Tropfenzahl an Indikatorlösung zu wie der vorgelegten Phosphorsäure.

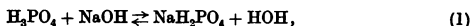
Man pipettiert 20 ml der Phosphorsäurelösung in ein Becherglas, verdünnt mit destilliertem Wasser auf etwa 100 ml und titriert mit 0,1n Natronlauge bis zum Umschlag auf die Farbe der Vergleichslösung.

Durchführung b (Titration bis zum Dinatriumhydrogenphosphat): Als Indikator verwendet man Phenolphthalein oder Thymolphthalein (Thymolphthalein ist im sauren Medium farblos, im alkalischen Medium blau). Wird Phenolphthalein verwendet, ist die vorgelegte Säure mit Natriumchlorid zu sättigen, um den Umschlagspunkt des Phenolphthaleins von pH = 8,8 auf pH = 10 zu verschieben.

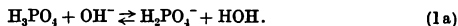
Man pipettiert weitere 20 ml der Phosphorsäure in ein Becherglas, setzt einige Tropfen des Indikators zu und titriert mit Natronlauge.

Ergebnis: Bei Durchführung b wird das doppelte Volumen Natronlauge verbraucht wie bei Durchführung a.

Erläuterung: Bei Durchführung a verläuft die Titration nach der Gleichung:

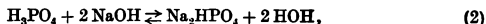


oder

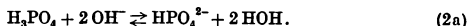


Sobald das erste Wasserstoff-Ion neutralisiert ist, steigt der pH-Wert auf 4,4 an. Hierbei schlagen die verwendeten Indikatoren um.

Bei Durchführung b verläuft die Titration nach der Gleichung:



oder



Sobald das zweite Wasserstoff-Ion neutralisiert ist, steigt der pH-Wert auf 9,6 an. Auf die Neutralisation aller 3 Wasserstoffatome der Phosphorsäure gehen wir nicht ein, obwohl auch diese Reaktion durchgeführt werden kann.

Die Äquivalentmasse der Phosphorsäure ist also entweder gleich der relativen Molekularmasse (Gleichung 1 und 1a), gleich der halben relativen Molekularmasse (Gleichung 2 und 2a) oder gleich einem Drittel der relativen Molekularmasse.

263 Titration einer schwachen Säure durch eine starke Base

Beispiel des „Zurücktitrierens“

Bürette, Pipette, Stativmaterial.

Äthansäure (Essigsäure), Natronlauge (0,1n), Salzsäure (0,1n), Phenolphthaleinlösung, destilliertes Wasser

Durchführung: Man wählt als Konzentration der Äthansäure etwa $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. In einem Vorversuch ermittelt man grob, wieviel Milliliter 0,1n Natronlauge zur Titration von etwa 20 ml der vorliegenden Äthansäure notwendig sind.

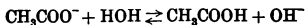
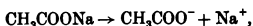
Anschließend pipettiert man 20 ml der Äthansäure genau ab und verdünnt mit abgekochtem (karbonatfreiem) destilliertem Wasser auf etwa 150 ml. Dieser Lösung setzt man mit einer Bürette etwa das doppelte Volumen 0,1n Natronlauge zu, als zur Neutralisation der Äthansäure notwendig ist. Das zugegebene Volumen an Natronlauge wird genau bestimmt. Nun titriert man mit 0,1n Salzsäure gegen Phenolphthalein zurück.

Ergebnis: Zugefügtes Volumen an 0,1n Natronlauge	= 50 ml,
verbrauchtes Volumen an 0,1n Salzsäure	= 23,1 ml,
mithin in der Lösung vorhandene Äthansäure	<hr/>
(auf Milliliter 0,1n Äthansäure bezogen)	= 26,9 ml.

Die Menge der vorgelegten Äthansäure entspricht 26,9 ml 0,1n Äthansäure oder, da 1 Grammäquivalent = 60 g sind, 161,5 mg Äthansäure.

Erläuterung: Bei der Titration schwacher Säuren durch starke Laugen reagiert die Lösung am Äquivalenzpunkt nicht neutral, sondern alkalisch.

Dies kann man sich wie folgt erklären: Fügt man auf 500 ml 0,2n Äthansäure genau 500 ml 0,2n Natronlauge hinzu, so entsteht eine Lösung derjenigen Zusammensetzung, die bei Auflösung von 0,1 mol Natriumäthanat (Natriumazetat) in 1000 ml entstünde. Eine derartige Lösung reagiert aber durch Hydrolyse gemäß:



basisch und hat einen pH-Wert von 8,87. Will man also eine schwache Säure durch eine starke Base titrieren, so muß man einen Indikator verwenden, der im alkalischen Gebiet umschlägt.

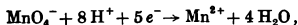
Am besten geeignet ist Phenolphthalein, das im Bereich von pH = 8,2 bis 10 umschlägt.

Dennoch ist der Äquivalenzpunkt bei direkter Titration nicht gut erkennbar. Deshalb versetzt man die Säure erst mit einem Überschuß an eingestellter Lauge. Der nicht verbrauchte Teil der Lauge wird zurücktitriert.

Oxydimetrische Titrationsen-Manganometrie

Vorbemerkung: Das Prinzip der Manganometrie beruht auf dem hohen Oxydationspotential des Permanganat-Ions.

Grundlage der manganometrischen Bestimmungen ist die Reaktion nach der Gleichung:



die sich in saurer Lösung vollzieht.

Herstellung einer etwa 0,1n Kaliumpermanganatlösung und Bestimmung des Gehaltes 264

Technische Waage mit Wägesatz, Meßkolben, Becherglas (2000 ml oder Stehkolben), Glasfällernutsche, Bürette, Pipette, Becherglas (300 ml), Brenner, Asbestdrahtnetz, Dreifuß Kaliumpermanganat (krist.), Schwefelsäure, Äthandisäure-(Oxalsäure)-lösung (0,1n, als Urtitersubstanz), Natriumäthandiat, destilliertes Wasser

Durchführung: Man wägt auf einer technischen Waage etwa 3,2 g (etwa 0,02 mol) kristallines Kaliumpermanganat ab, löst diese Masse in destilliertem Wasser und füllt auf einen Liter auf. Dann ist die Lösung eine Stunde auf dem Wasserbade zu erwärmen.

Man läßt anschließend die Lösung zwei Tage gut verschlossen stehen und filtriert nach dieser Zeit mit einer gereinigten Glasfällernutsche von Zersetzungsprodukten (vorwiegend Mangan(IV)-oxid) ab. Nun stellt man die Kaliumpermanganatlösung gegen eine 0,1n Äthandisäurelösung ein, die man aus Testal-Urtitersubstanz bereitet. Man füllt die Kaliumpermanganatlösung in die Bürette und pipettiert 20 ml Natriumäthandiat in ein analysenreines Becherglas. Dann erhitzt man die Natriumäthandiat-

lösung auf etwa 80 °C, fügt etwa 200 ml abgekochtes destilliertes Wasser und 10 ml etwa 25%ige Schwefelsäure hinzu und titriert.

Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn die vorgelegte Natriumäthandiatlösung durch den ersten überschüssigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung schwach rosa gefärbt wird.

Ergebnis: Angenommen, es seien 20,2 ml Kaliumpermanganatlösung verbraucht, dann gilt

$$n_{\text{KMnO}_4} : n_{\text{Na}_2(\text{COO})_2} = V_{\text{Na}_2(\text{COO})_2} : V_{\text{KMnO}_4},$$

$$n_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = n_{\text{Na}_2(\text{COO})_2} \cdot V_{\text{Na}_2(\text{COO})_2},$$

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,1 \cdot 20}{20,2} = 0,099.$$

Die Normalität beträgt also 0,099.

265 Manganometrische Bestimmung von zweiwertigem Eisen

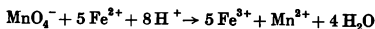
Bürette, Pipette, Becherglas

Schwefelsäure, Kaliumpermanganatlösung (0,1 n), Phosphorsäure, Eisen(II)-sulfatlösung, destilliertes Wasser

Durchführung: Man pipettiert 20 ml einer Eisen(II)-sulfatlösung in ein sauberes Becherglas. Die Konzentration soll so gewählt werden, daß von der Probe etwa 20 bis 30 ml Kaliumpermanganatlösung verbraucht werden.

Dazu fügt man etwa 10 ml 25%ige Schwefelsäure und ein wenig Phosphorsäure¹. Nun verdünnt man mit 200 ml abgekochtem destilliertem Wasser und titriert.

Ergebnis: Nach der Gleichung:



sind 1 ml einer 0,1 n Kaliumpermanganatlösung 0,0001 Grammatom = 5,585 mg Eisen äquivalent. Angenommen, es wurden 33 ml der in Versuch 264 eingestellten 0,099 n Kaliumpermanganatlösung verbraucht, dann gilt:

$$n_{\text{Fe}^{2+}} : n_{\text{KMnO}_4} = V_{\text{KMnO}_4} : V_{\text{Fe}^{2+}},$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{n_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Fe}^{2+}}},$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,099 \cdot 33}{20},$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1634.$$

1 ml der vorgelegten Eisensulfatlösung entspricht also 0,0001634 Grammatom zweiwertigem Eisen, 20 ml entsprechen 0,003268 Grammatom = 0,003268 · 55,85 = 0,1825 g Eisen.

¹ Die Phosphorsäure bildet mit den bei der Titration entstehenden Eisen(III)-Ionen farblose Komplexverbindungen, so daß die Beobachtung des Äquivalenzpunktes nicht durch Spuren von gelbbraunem basischen Eisen(III)-verbindungen gestört wird.

Vorbemerkung: Bei der Konduktometrie wird die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes ausgenutzt.

Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung wird von der Temperatur, vom Lösungsmittel und von der Wechselwirkung der Ionen untereinander beeinflusst. Einen besonders starken Einfluß aber übt die Ionenbeweglichkeit aus, das heißt die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Die größte Wanderungsgeschwindigkeit besitzt das Wasserstoff-Ion. Etwa die Hälfte davon beträgt die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxid-Ions. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Natrium-Ions, des Chlorid-Ions und anderer häufig vorkommender Ionen beträgt nur etwa ein Drittel bis ein Viertel der Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxid-Ions.

Titriert man nun Natronlauge mit Salzsäure, so üben zunächst die Hydroxid-Ionen den bestimmenden Einfluß auf die Leitfähigkeit aus. Am Äquivalenzpunkt sind

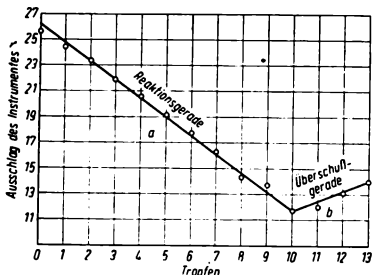
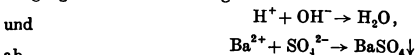


Abb. 92 Konduktometrische Titration
(von Salzsäure mit Natronlauge) Titrationskurve

nur die schwerer beweglichen Natrium- und Chlorid-Ionen in der Lösung vorhanden: Die Leitfähigkeit erreicht ein Minimum. Der erste Tropfen an überschüssiger Salzsäure führt durch das Auftreten von freien Wasserstoff-Ionen zu einem Ansteigen der Leitfähigkeit. Die bei den einzelnen Messungen erhaltenen Werte trägt man in ein Koordinatensystem ein (Abb. 92) und erkennt aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven den Äquivalenzpunkt.

Ein besonders eindeutiges Ergebnis erhält man bei der kon-

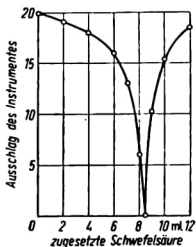
duktometrischen Titration von Barytwasser mit Schwefelsäure. Hierbei laufen die Vorgänge nach den Gleichungen:



Hier werden durch die Schwefelsäure zunächst die Hydroxid-Ionen und auch die Barium-Ionen aus der Lösung entfernt. Am Äquivalenzpunkt beträgt:

$$\begin{aligned} \text{und} \quad & [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \\ & [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

¹ Vgl. Krause, K.: Chemie in der Schule, 1957, Heft 7, Seite 315 ff.,
Kolb, L.: Mathematik, Physik und Chemie in der Schule 1952, Heft 4, Seite 205 ff.



In der Lösung sind also nur Spuren der vier Ionenarten vorhanden. Dies ergibt eine Kurve, die in Abbildung 93 dargestellt ist.

Die konduktometrische Titration erfolgt mit Wechselstrom, da Gleichstrom chemische Reaktionen an den Elektroden verursacht. In der Praxis wird hochfrequenter Wechselstrom verwandt. Im Schulversuch benutzt man den Wechselstrom des Netzes, der durch einen Klingeltransformator auf etwa 2 V transformiert wird.

Abb. 93 Konduktometrische Titration von Barytwasser mit Schwefelsäure, Titrationskurve

266 Konduktometrische Titration von Natronlauge durch Salzsäure

Woulffsche Flasche, Stromzuleitungen mit Zubehör, Klingeltransformator, Multizet (Vielfachmeßgerät), Bürette, Blei- oder Kohlenelektroden, durchbohrte Gummistopfen, Glasstab Salzsäure (konz.), Natronlauge (konz.), destilliertes Wasser

In zwei Öffnungen einer dreifach tubulierten Woulffschen Flasche paßt man mit Gummistopfen zwei Bleistäbe ein, die man notfalls selbst gießt. Dabei sind als Form Porzellanschiffchen zu benutzen. Aber es lassen sich auch Kohlenelektroden verwenden.

Dann füllt man in die Woulffsche Flasche 200 ml destilliertes Wasser und gibt 0,5 ml konzentrierte Salzsäure zu. An die Elektroden werden nun die Stromzuleitungen angeschlossen. In den Stromkreis ist ein Strommeßgerät (Multizet) zu schalten. Nun beobachtet man den Zeigerausschlag und schaltet den geeigneten Meßbereich ein. (In diesem Falle ist es der Meßbereich bis 60 mA.)

Aus einer Bürette läßt man nun tropfenweise konzentrierte (!) Natronlauge zufließen (Abb. 94). Es ist konzentrierte Natronlauge zu verwenden, damit sich die Höhe der Flüssigkeitssäule in der Woulffschen Flasche – und damit sich die Eintauchtiefe der Elektroden – nicht ändert. Nach jedem Zufluß von Lauge ist die Flüssigkeit gut durchzuschütteln. Gegebenenfalls rührt man mit einem Glasstab bis zur restlosen Durchmischung durch.

Ergebnis und Auswertung: Man trägt nach jedem Tropfen zugefügter Natronlauge die Stellung des Zeigers in eine Wertetabelle ein:

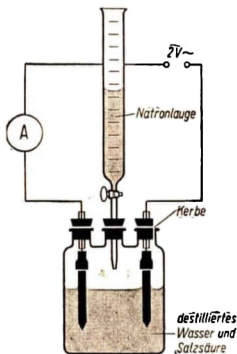


Abb. 94 Konduktometrische Titration

Anzahl der Natronlauge-Tropfen	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Skalenteile (Die Skale ist in 30 Teile gegliedert)	25,5		23,3		20,6		17,7		14,5		11,7		13,0	
		24,5		22,0		19,1		16,2		13,7		12,0		13,9

Daraus entwickelt man ein Diagramm (s. Abb. 91), aus dem der Äquivalenzpunkt zu erkennen ist.

Bemerkung: Der Abstand der Elektroden und ihre Eintauchtiefe sollen unveränderlich sein, da sonst die Werte stark verfälscht werden. Ferner ist auch die Temperatur konstant zu halten. Unser Versuch zeigt nur das Wesen der konduktometrischen Titration und ist für genaue Bestimmungen nicht anwendbar.

Konduktometrische Titration einer Bariumhydroxidlösung mit Schwefelsäure 267

Geräte wie bei Versuch 266

Schwefelsäure (verd.), Barytwasser, destilliertes Wasser

Durchführung: Man pipettiert 20 ml Bariumhydroxidlösung in die Woulfesche Flasche und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 200 ml.

Nun wird der Stromkreis geschlossen und mit etwa fünfprozentiger Schwefelsäure titriert. Die Werte trägt man in eine grafische Darstellung ein und entwickelt die Titrationskurve.

Ergebnis: Am Äquivalenzpunkt bildet sich ein scharf ausgeprägtes Minimum (vgl. Abb. 93).

Die Gravimetrie (Gewichtsanalyse)

Bei der Gravimetrie wird der Stoff in Form einer geeigneten Verbindung von genau definierter Zusammensetzung gewogen.

In den meisten Fällen muß der zu bestimmende Stoff in eine schwerlösliche Verbindung übergeführt und praktisch vollständig ausgefällt werden.

Dieser Niederschlag wird verlustlos abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Oft kann der nachzuweisende Stoff (z. B. Kupfer) auf elektrischem Wege aus Lösungen abgeschieden werden (Elektrogravimetrie).

Einige wichtige Arbeitstechniken der gravimetrischen Analyse

Das Wägen

Waage und Wägesätze: Im Chemieunterricht benötigt man eine Analysenwaage, die Wägungen bis zu $\pm 0,1$ mg Genauigkeit ermöglicht, und einen Wägesatz.

Besonders zu empfehlen ist eine Waage mit Schwingungsdämpfung, weil bei ihr die

Schwingungen, die durch das Anlegen der Wägestücke entstehen, schnell abklingen und Zeit gespart wird¹.

Jede Waage und die Wägesätze müssen sorgfältig behandelt werden. Die Waage darf nicht in einem Raum aufbewahrt werden, in dem sich Chemikalien befinden und muß erschütterungsfrei aufgestellt sein. Die Wägestücke bringe man nur mit einer rostfreien Pinzette auf die Waage und ebenso zurück auf den Platz im Kästchen. Hierzu ist stets die gleiche Pinzette zu verwenden.

Arbeitshinweise: Bei jeder Wägung sind nachstehende Regeln zu befolgen:

1. Jedes Gefäß wird bei den Bedingungen leer gewogen, unter denen es mit der zu bestimmenden Substanz auf die Waage kommt.
2. Die Wägetemperatur ist konstant zu halten. Dazu müssen die Geräte nach dem Trocknen, Glühen usw. im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt werden, ehe sie auf die Waage kommen.
3. Der Feuchtigkeitsgrad muß bei der Wägung des Leergefäßes und bei den einzelnen Wägungen der betreffenden Probe konstant gehalten werden.
Dies ist zu erreichen, indem man die Geräte nach dem Trocknen im Exsikkator kurze Zeit an der Luft stehen läßt. Geräte, die nicht vorgetrocknet werden, zum Beispiel U-Rohre und Wägegläschen, reibt man mit einem weichen Lederläppchen ab.

Beim Einwägen von Substanzen bestimmt man zunächst die ungefähre Masse der Substanz im Wägegläschen auf einer technischen Waage. Auf der analytischen Waage führt man die Feinwägung durch. Danach schüttet man die Substanz in das Analysengefäß und bestimmt die Masse des Wägegefäßes. Bei dieser Verfahrensweise erübrigt es sich, die Substanz quantitativ in das Analysengefäß überzuführen.

Bestimmung des Nullpunktes der Waage: Vor der Wägung bestimmt man den Nullpunkt der unbelasteten Waage. Zu diesem Zweck löst man die Arretierung der unbelasteten Waage und versetzt dadurch den Zeiger in Schwingungen. Bei Waagen mit Schwingungsdämpfern wartet man, bis der Zeiger die Ruhelage erreicht hat. Sie stimmt meist nicht mit dem Nullpunkt der Skale überein.

Bei Waagen ohne Schwingungsdämpfung ist ebenfalls die Arretierung zu lösen und zu warten, bis die Schwingungen gleichmäßig geworden sind.

Dann beobachtet man die Ausschläge einer ungeraden Zahl (3 oder 5) Schwingungen und berechnet daraus den Schwingungsmittelpunkt, der identisch mit der Ruhelage des Zeigers ist. Dies geschieht wie folgt:

Bei einer Einteilung der Skale in 20 Teilstriche setzen wir den äußersten rechten Teilstrich der Waage gleich 0. Erfolgen die Schwingungen gleichmäßig, notieren wir beispielsweise fünf Umkehrpunkte. Es seien 2,0, 2,1 und 2,2 die Umkehrpunkte rechts, 18,2 und 18,1 und 18,0 die Umkehrpunkte links. So ergeben sich die Mittelwerte 2,1 und 18,1. Daraus folgt der endgültige Mittelwert 10,1 (= Nullpunkt). Bei der Wägung bezieht man sich auf diesen ermittelten Nullpunkt. Er ist vor jeder Wägung neu zu bestimmen.

¹ Beim wissenschaftlich exakten Arbeiten muß der Wägesatz vor der Wägung geeicht werden. Für unsere Übungen ist das nicht notwendig.

Die Wägung: Bei arretierter Waage bringt man die zu wägende Substanz in einem geeigneten Gefäß (Wägegläschen) auf die linke Schale. Die Substanz darf niemals ohne Gefäß auf die Waagschale gebracht werden.

Erwärmte Gegenstände (z. B. Tiegel mit geglühten Niederschlägen) läßt man erst an der Luft etwas abkühlen und bringt sie dann in einen Exsikkator. Bei genauen Bestimmungen muß etwa eine Stunde gewartet werden bis sich die Gefäße wieder unter den gleichen Bedingungen befinden, wie bei der Leerwägung — bis sich insbesondere die dünne Wasserhaut wieder gebildet hat, die sich auf die Masse des Gegenstandes auswirkt.

Bei Schulversuchen läßt sich diese Zeit beträchtlich abkürzen.

Jeder Tiegel muß unter den gleichen Bedingungen vorbehandelt werden, wie der in ihm zur Wägung gebrachte Niederschlag. Verwendet man Tiegel, in denen die Substanz geglüht werden soll, so sind diese zunächst bis zur konstanten Masse zu glühen. Das geschieht folgendermaßen:

Der Tiegel wird etwa 5 Minuten mit kleiner entleuchteter Flamme und anschließend mit der heißen Flamme des Brenners etwa 10 Minuten kräftig geglüht. Dabei soll sich der innere Flammenkegel 0,5 cm unter dem Tiegelboden befinden.

Noch heiß bringt man den Tiegel in den Exsikkator und läßt ihn abkühlen. Nach einer Stunde wägt man ihn.

Das Glühen wird so lange wiederholt, bis der Tiegel eine konstante Masse besitzt.

Mit der Pinzette werden nun zuerst die Grammstücke und dann die Milligrammstücke aufgelegt. Schließlich ist der Reiter so lange zu verschieben, bis die vorher ermittelte Ruhelage erreicht wird.

Beim Auflegen oder Entfernen der Wägestücke ist stets zu arretieren!

Ferner dürfen Substanz und Wägestücke nur durch die Seitentüren des Waagenkastens aufgelegt werden, um Störungen durch die Atemluft zu vermeiden. Bei Betätigung des Reiters wird der Waagenkasten grundsätzlich geschlossen gehalten. Bei modernen Waagen ist das Auflegen oder Abnehmen der Wägestücke mechanisiert. Die Wägestücke befinden sich im Waagenkasten und werden durch Drehung einer Vorrichtung auf die Waagschale gebracht. Diese Waagen ermöglichen ein sehr rasches Arbeiten.

Um die Achatlager der Waage zu schonen, ist die Arretierung prinzipiell nur zum Zwecke des Ablesens zu lösen. Man arretiert erst, wenn sich der Zeiger kurz vor dem Nullpunkt der Skale befindet, sonst läßt man den Zeiger noch einmal schwingen.

Das Eindampfen

Beim quantitativen Arbeiten engt man Lösungen ein, indem man sie auf dem Wasserbad dicht unter ihrer Siedetemperatur erhitzt. Um eine möglichst große Oberfläche der Flüssigkeit zu erzielen, benutzt man flache Gefäße (Abdampfschalen).

Doch vermeide man beim Einengen von Lösungen, deren Bestandteile quantitativ bestimmt werden sollen, das Erhitzen zum Sieden. Hierbei besteht immer die Gefahr des Verspritzens von Analysesubstanz.

Lösungen, die der Luft ausgesetzt waren und Kohlendioxid enthalten, beispielsweise angesäuerte alkalische Lösungen, geben beim Erhitzen Kohlendioxid ab. Solange dies der Fall ist, bedeckt man die Gefäße beim Einengen mit einer Uhrglasschale. Wenn keine Gasbläschen mehr entstehen, ist die Unterseite der Uhrglasschale mit destilliertem Wasser abzuspuhlen, so daß verspritzte Substanz wieder in die Lösung gelangt. Nun kann man die Uhrglasschale entfernen. Muß die Substanz bis zur Trockne eingedampft werden, so darf die Schale nicht völlig bis ins Wasser- oder Dampfbad eintauchen, da der Rückstand sonst an der Schalenwand hochkriechen und über den Rand treten kann. Nachdem der Rückstand zur Trockne eingedampft ist, ersetzt man das Wasserbad durch einen Brenner, oder man benutzt einen Muffelofen mit elektrischer Beheizung.

Man unterbricht das Erhitzen nach einiger Zeit und wägt. Anschließend glüht man den Niederschlag weiter und prüft durch erneutes Wägen auf Massenkonstanz. Diese Übungen sind zwar zeitraubend, erziehen aber zum sorgfältigen und gewissenhaften Arbeiten, so daß sie in der außerunterrichtlichen Arbeit einen festen Platz einnehmen sollten¹.

Das Fälln²

Zum Fälln von Niederschlägen verwendet man an Stelle von Bechergläsern besser Erlenmeyerkolben oder Philippsbecher (Abb. 95)!

An den schrägen Seitenwänden bleiben die Niederschläge nicht so leicht hängen.

Zunächst setzt man der Substanzlösung das Fällungsmittel zu und läßt den Niederschlag absetzen. Zu der überstehenden klaren Lösung fügt man einen weiteren Anteil des Fällungsmittels und überzeugt sich, daß alles ausgefällt worden ist. Anderenfalls setzt man weiter das Fällungsmittel hinzu. Ist das Fällungsmittel gasförmig, so leitet man es durch ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr in die Lösung. Soll die Fällung beendet werden, so zieht man das Einleitungsrohr aus der Lösung, bevor der Gasstrom unterbrochen wird. Dadurch vermeidet man das Abscheiden eines Teiles des Niederschlages im Einleitungsrohr. Bei jeder Fällung müssen die speziellen Analysenvorschriften über die Bedingungen (Konzentration, Temperatur usw.) genau befolgt werden.



Abb. 95
Philippsbecher

Das Filtrieren

Zur quantitativen Analyse verwendet man sogenannte aschefreie Filter, die beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen, also vollständig verbrennen.

¹ Über den Erziehungswert der quantitativen Analyse vgl. Müller, G. O.: Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, Leipzig 1952, Seite 17 ff.

² Über die Theorie der Fällung siehe Müller, G. O.: a. a. O., Seite 4.

Das Filter soll den Trichter nicht völlig ausfüllen: Der Trichterrand soll etwa 1 cm über das Filter reichen. Man verwendet Trichter mit langem, nur etwa 3 mm weitem Ausfluß. In diesen Filtern bildet sich eine Flüssigkeitssäule, die eine beträchtliche Saugwirkung ausübt und dadurch die Filtration beschleunigt.

Vor dem Aufgeben der Flüssigkeit feuchtet man das Filter auf seiner ganzen Fläche mit destilliertem Wasser an, damit es der Trichterwand eng anliegt.

Um die Aufschlammung mit dem Niederschlag verlustfrei auf das Filter zu überführen, verwendet man zum Ausgießen einen Glasstab, an dem man die Flüssigkeit herunterlaufen läßt. Das Filter darf nur bis etwa 1 cm unter seinen Rand mit der Aufschlammung gefüllt werden, da sonst ein Teil des Niederschlages zwischen Filter und Trichterwand in das Filtrat gelangen kann.

Glasfiltertiegel: In allen Fällen, in denen der Niederschlag nicht gegläht werden muß, verwendet man besser Glasfiltertiegel mit eingeschmolzener Glasfilterplatte aus Jenaer Glas (Abb. 96a). Wichtig ist die Beschaffenheit der Filter. Die Bezeichnung G_1 , G_2 usw. gibt die Porengröße des Filters an. Sie geht aus folgender Tabelle¹ hervor:

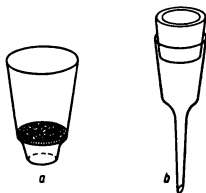


Abb. 96 a) Glasfiltertiegel
b) Glasfiltertiegel mit Vorstoß

Bezeichnung	Porengröße
G_0	230 μm
G_1	110 μm
G_2	50 μm
G_3	30 μm
G_4	8 μm
G_5	3,5 μm

Die einzelnen Niederschläge sind durch verschieden große Kristalle gekennzeichnet. Einige Niederschläge bestehen durchweg aus größeren Kristallen, so daß man das G_1 - oder G_0 -Filter verwenden kann.

Genaueres ist bei den Versuchen angegeben.

Der Glasfiltertiegel wird vor der Verwendung in konzentrierter Salpetersäure gekocht, mit destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank bei über 100 °C getrocknet. Dabei und beim anschließenden Abkühlen sind genau die Bedingungen einzuhalten, die auch bei der nachfolgenden Behandlung der Substanz angewandt werden.

Dann wird der Glasfiltertiegel auf 0,1 mg Genauigkeit gewogen. Das Trocknen wird wiederholt und der Tiegel auf Massenkonzanz geprüft.

Mit einem passenden Gummiring wird der Glasfiltertiegel in einen Vorstoß fest eingepaßt (Abb. 96b). Der Vorstoß wird in einen durchbohrten Stopfen eingeführt und gasdicht auf eine Saugflasche (auch Filtrierflasche genannt) gesetzt.

¹ Müller, G. O.: Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, Leipzig 1952.

Man schließt die Saugflasche an die Wasserstrahlpumpe an. Um bei Nachlassen des Unterdruckes zu verhindern, daß das Wasser in die Saugflasche eindringt, schaltet man eine Sicherheitsflasche, beispielsweise eine Gaswaschflasche, dazwischen. Das ist notwendig, weil das Filtrat meist mit dem Fällungsmittel noch einmal geprüft wird, ob die zu bestimmende Substanz vollständig ausgefällt ist. Nun führt man die Fällung durch, setzt die Wasserstrahlpumpe in Gang und gießt die Flüssigkeit mit dem Niederschlag in kleinen Anteilen in den Glasfiltertiegel. Um ein Verschütten der Flüssigkeit zu vermeiden, läßt man sie an einem Glasstab hinunterfließen, den man an den Ausguß des Philippsbechers beziehungsweise Erlenmeyerkolbens anlehnt und in den Glasfiltertiegel einstellt. Man spült alle Reste des Niederschlages mit destilliertem Wasser aus dem Glasgefäß in den Glasfiltertiegel. Fester an der Glaswand haftende Reste werden mit einer Federfahne oder besser einem Gummiwischer, den man sich aus einem Stück sauberem weichem Gummischlauch und einem Glasstab herstellt, in den Glasfiltertiegel übergeführt. Nun muß der Niederschlag gewaschen werden.

Das Waschen des Niederschlages

Das Waschen dient dazu, Fremdstoffe und den Überschuß an Fällungsmittel vollständig zu entfernen. Oft genügt destilliertes Wasser als Waschflüssigkeit.

Mitunter müssen noch Zusätze zum Wasser gegeben werden, um die Löslichkeit des Niederschlages herabzusetzen. Diese Zusätze müssen vollständig flüchtig sein, damit sie durch Trocknen oder Glühen entfernt werden können.

Wenn sich der Niederschlag gut absetzt, kann man bereits vor dem Filtrieren mit dem Waschen durch Dekantieren beginnen. Zu diesem Zweck wird zunächst die überstehende klare Mutterlauge durch das Filter gegossen. Durch Zusatz einer weiteren Menge des Fällungsmittels zur Mutterlauge prüft man, ob die Fällung vollständig ist. Nun fügt man die Waschflüssigkeit hinzu, rührt mit einem Glasstab um und läßt erneut absetzen.

Die Waschflüssigkeit wird danach durch das Filter dekantiert. Das wiederholt man 2 bis 3mal. Es wird filtriert und anschließend das Waschen auf dem Filter beendet.

Das Auswaschen auf dem Filter: Wenn sich der Niederschlag in der Wärme nicht löst, läßt sich zum Auswaschen heißes Wasser verwenden: Man tropft das Wasser auf den Rand des Filters, denn auch das Filter hat die störenden Stoffe aufgesogen und muß vollständig gereinigt sein. An den Stellen, wo das Filtrierpapier doppelt liegt, benutzt man etwas mehr Wasser.

Neues Waschwasser wird erst hinzugegeben, wenn die alte Waschflüssigkeit abgeflossen ist.

Bei Verwendung von Glasfiltertiegeln geht das vollständige Auswaschen wesentlich schneller vonstatten, da hierbei die Waschflüssigkeit abgesaugt wird.

Das vollständige Auswaschen ist eine wichtige Voraussetzung für einwandfreie Analyseergebnisse.

Das Trocknen, Glühen, Veraschen

Das Trocknen: Eine Reihe von Niederschlägen kann vollständig von Wasser befreit werden, wenn sie sich bei etwa 100 °C eine Stunde im elektrischen Trockenschrank befinden. Dann läßt man im Exsikkator erkalten und wägt. (Bei genauem Bestimmen wiederholt man das Trocknen, Abkühlen und Wägen bis zur Massenkonzanz).

Das Glühen: Beim Glühen sind die auf S. 247 gegebenen Hinweise zu beachten.

Das Veraschen: Diese Methode wird unter anderem bei gallertartigen Niederschlägen benutzt, die durch Papierfilter filtriert werden müssen. Man bringt das Filter mit Inhalt in einen Porzellantiegel, der vorher auf Massenkonzanz gegläht und genau gewogen worden ist.

Es muß sehr vorsichtig getrocknet werden, damit nichts verspritzt. Dazu richtet man die Flamme schräg nach oben auf das Filter, ohne daß der Flammenkegel das Filter berührt. Dabei fächelt man ständig mit der Flamme, um ein Überhitzen zu vermeiden. Ist alles Wasser verdampft, so kann allmählich kräftiger erhitzt und der Tiegelinhalt kräftig durchgeglüht werden. Hat sich am inneren Rand des Tiegels Kohlenstoff abgeschieden, der vom Filtrierpapier herrührt, so richtet man die Flamme des Brenners darauf und brennt ihn ab.

Berechnung der Ergebnisse der Gravimetrie

Alle ermittelten Daten und Rechnungen müssen sofort in ein Heft eingetragen werden, um jede Verwechslung zu vermeiden. Dies betrifft die Massen der Wägegefäße, die Ergebnisse der einzelnen Wägungen und anderes.

Die ermittelte Masse eines Bestandteiles wird meist in Prozenten angegeben.

Wir erläutern die Analysenberechnung am Beispiel der Bestimmung des Chlors durch Fällung als Silberchlorid. Nehmen wir an, es seien bei der Bestimmung 252,3 mg Silberchlorid ausgewogen worden, dann gilt die Beziehung:

$$\frac{\text{gesuchte Masse Chlor}}{\text{ausgewogene Masse Silberchlorid}} = \frac{\text{relative Atommasse von Chlor}}{\text{relative Molekülmasse von Silberchlorid}}$$

oder

$$\frac{x}{252,3} = \frac{35,46}{143,34},$$
$$x = 62,4.$$

Die gesuchte Masse Chlor beträgt 62,4 mg.

Die Rechnung wird stark vereinfacht, wenn man den Quotienten

$$\frac{\text{relative Atommasse von Chlor}}{\text{relative Molekülmasse von Silberchlorid}} = 0,2474,$$

aus Tabellen entnimmt und die Berechnung logarithmisch durchführt. Dann folgt das Ergebnis aus der Rechnung

lg der ausgewogenen Masse AgCl	2.40192
+ lg Faktor (0,2474)	0.39336 - 1
	<hr/> 1.79528

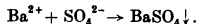
Die gesuchte Masse Chlor = 62,4 mg.

Bei den einzelnen Versuchen werden die Faktoren und ihre Logarithmen mitgeteilt.

Gravimetrische Bestimmungen

268 Bestimmung von Sulfat

Vorbemerkung: Die Bestimmung beruht auf der Reaktion nach der Gleichung:



Meßkolben (100 ml), Porzellantiegel, Bechergläser, Glasstab, Filter (aschefrei, entsprechend der Anzahl der Bestimmungen), Trichter, Pipette, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Exsikkator

Salzsäure (etwa 2 n), Bariumchloridlösung (etwa 0,1 n), Sulfatlösung

Durchführung: Man pipettiert genau 10 ml der Sulfatlösung ($\frac{1}{10}$ der gesamten Lösung) in ein Becherglas, verdünnt auf 150 bis 200 ml, erhitzt und fügt unter Umrühren mit einem Glasstab tropfenweise die siedend heiße Bariumchloridlösung hinzu. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, prüft dann die über dem Bodenkörper stehende klare Lösung mit einem Tropfen Bariumchloridlösung, ob sämtliche Sulfat-Ionen ausgefällt worden sind. Wenn möglich, läßt man den Niederschlag einen Tag unter der Mutterlauge stehen, filtriert und wägt ihn. Dazu muß das Filter verascht und der Niederschlag gegläht werden. Den Glührückstand läßt man im Exsikkator über Kalziumchlorid erkalten.

Ergebnis: Wir nehmen an, es seien 245 mg Bariumsulfat ausgewogen worden.

Berechnung ohne Faktor:

$$\frac{M_{\text{SO}_4^{2-}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{x}{\text{Auswaage}}$$
$$x = \frac{M_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \text{Auswaage}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{96,066 \cdot 245}{233,43} = 100,83.$$

Berechnung mit Faktor:

$$\text{Faktor } \frac{M_{\text{SO}_4^{2-}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = 0,4115,$$

$$\lg F = 0.61441 - 1$$

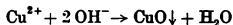
$$+ \lg 245 = 2.38917$$

$$\frac{2.00358}{2.00358} \cong 100,83 \text{ mg.}$$

Im gesamten Meßkolben waren 1,008 g Sulfat-Ionen vorhanden.

269 Bestimmung von Kupfer

Vorbemerkung: Die Bestimmung beruht auf der Reaktion nach der Gleichung:



die bei der Einwirkung von Kalilauge auf Kupfersalze in der Siedewärme abläuft.

Porzellantiegel (die bei genauen Bestimmungen bis zur Massenkonzanz gegläht sein müssen), Bechergläser (250 ml), Analysentrichter, Filter (aschefrei, entsprechend der Anzahl der durchgeführten Bestimmungen), weitere Bechergläser, Tiegelzangen, Brenner, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Meßkolben, Glasstäbe
Untersuchungsflüssigkeit (Kupfersulfatlösung), Kalilauge (10%ig), Phenolphthaleinlösung, Bariumchloridlösung, Ammoniumnitrat

Durchführung: Die Untersuchungsflüssigkeit füllt man in einem Meßkolben auf genau 100 ml auf, pipettiert 10 ml davon in ein sorgfältig gereinigtes Becherglas und verdünnt auf 200 ml. Man erhitzt bis zum Sieden, versetzt die Lösung tropfenweise mit heißer Kalilauge und rührt ständig um. Das Zutropfen der Kalilauge wird so lange fortgesetzt, bis ein geringer Überschuß des Fällungsmittels vorhanden ist (Prüfung mit Phenolphthaleinlösung). Anschließend erhitzt man noch einmal zum Sieden und läßt den Niederschlag absetzen.

Der Niederschlag wird gewaschen, bis er vollständig alkalifrei ist (Prüfung des Waschwassers mit Phenolphthaleinlösung) und keine Sulfat-Ionen mehr enthält (Prüfung des Waschwassers mit Bariumchloridlösung).

Dann wird das Filter vorsichtig vom Trichter abgelöst und im Trockenschrank bei etwa 110 °C vorgetrocknet.

Anschließend wird der Niederschlag mit dem Filtrierpapier in einen Tiegel gebracht, dessen Leermasse genau bekannt ist, verascht und kräftig gegläht. Da ein Teil des Niederschlages durch die Verbrennungsgase des Filtrierpapiers reduziert wird, fügt man zum Niederschlag wenig Ammoniumnitrat und glüht erneut.

Ergebnis und Erläuterung: Wir nehmen an, es seien 146,2 mg Kupfer(II)-oxid gefunden worden.

Berechnung ohne Faktor:

$$\frac{A_{\text{Cu}}}{M_{\text{CuO}}} = \frac{x}{146,2},$$

$$\frac{63,54}{79,54} = \frac{x}{146,2},$$

$$x = \frac{63,54 \cdot 146,2}{79,54} = 116,8 \text{ g Cu}.$$

Berechnung mit Faktor:

$$F = 0,7988, \quad \lg F = 0.90246 - 1$$

$$\lg 146,2 = 2.16495$$

$$2.06741 \triangleq 116,8 \text{ mg Cu}.$$

Die abgewogene Substanz enthält 116,8 mg Kupfer.

Im Meßkolben befanden sich 1,1680 g Kupfer.

270 Bestimmung von Nickel

Der Versuch zeigt das Arbeiten mit organischen Reagenzien.

Bechergläser oder Philippsbecher (250 bis 400 ml), Uhrglasschalen, Glasfiliertiegel (1 G₂), Meßkolben (100 ml), Pipette

Nickelsulfatlösung (um Chemikalien zu sparen, soll sie etwa 0,05 molar sein, d. h., im Liter etwa 8 g wasserfreies oder 14 g kristallines Nickelsulfat enthalten), alkoholische Lösung von Butandioxim-(2,3) (Dimethylglyoxim, 1%ig)¹, Ammoniaklösung (10%ig), destilliertes Wasser

Durchführung: Man pipettiert 10 ml der Nickelsulfatlösung in ein Becherglas und gibt 150 ml destilliertes Wasser hinzu. Diese Lösung wird auf einem Asbestdrahtnetz zum Sieden erhitzt. Nach dem Entfernen des Brenners setzt man die Butandioxim-(2,3)-Lösung zu. (Zur Fällung von 50 mg Nickel sind 30 ml der Lösung notwendig.) Unmittelbar nach der Fällung fügt man tropfenweise zehnprozentige Ammoniaklösung hinzu, bis die Lösung schwach ammoniakalisch riecht.

Das Becherglas bedeckt man nun mit einer Uhrglasschale und läßt es eine Stunde auf einem heißen Wasserbad stehen.

Der Niederschlag wird noch heiß durch den Glasfiliertiegel filtriert. Es ist genau darauf zu achten, daß der Niederschlag quantitativ übergeführt wird. Der Niederschlag wird mehrmals mit heißem destilliertem Wasser gewaschen und bei 110 bis 120 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet und gewogen.²

Ergebnis und Erläuterung: Bei der Fällung bildet sich ein rosenroter Niederschlag eines schwerlöslichen Nickelkomplexsalzes Bis(dimethylglyoximate)-nickel(II) $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]$. Wir nehmen an, es wurden 151,3 mg Niederschlag gewonnen.

Berechnung ohne Faktor:

$$\frac{\text{relative Molekülmasse des Nickelkomplexsalzes}}{\text{relative Atommasse des Nickels}} = \frac{\text{Masse des Niederschlages}}{x}$$

$$\frac{288,94}{58,71} = \frac{151,3}{x}$$

$$x = \frac{151,3 \cdot 58,71}{288,94}$$

$$x = 30,74$$

10 ml der Nickelsulfatlösung enthalten 30,74 mg Nickel.

Berechnung mit Faktor:

Der Faktor ist in diesem Falle gleich der Beziehung

$$\frac{A_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2}} = 0,2032; \quad \lg F = 0,30790 - 1.$$

In der gesamten Probelösung sind folglich 30,74 mg Nickel enthalten.

¹ 1 g des Reagens wird in Spiritus DAB 6 beziehungsweise Primasprit zu 100 ml gelöst.

² Das Waschwasser ist mit dem Reagens zu versetzen, um festzustellen, ob alles ausgefällt ist.

SACH- UND NAMENREGISTER

- Alaune** 165
Alkalimetallo, Arbeitsregeln 8
 –, Darstellung 9–12
 –, Eigenschaften 8, 22, 23
 –, Nachweis 12–21
 –, Oxydation 40
Alkalimetallhydroxide 23–40
Alkalimetall-peroxide 40–42
 –, salze 43–48
Aluminate 83, 95, 96
Aluminium-chlorid 87
 –, Eigenschaften 86–95
 –, hydroxid 83–85, 95, 96
 –, karbonat 84
 –, Nachweis 83–85
 –, nitrid 96
 –, oxid 89, 92, 93, 96
 –, Passivierung 86, 87, 90
 –, Reaktionen 86–95
 –, sulfid 94
Aluminothermie 91–95
Amidoquecksilber(II)-chlorid 152
Amminkadmium-Komplexe 146
Ammoniak-Soda-Verfahren 46–48
Ammonium-chromat 170
 –, dichromat 170
 –, eisen(II)-sulfat-hexahydrat 178, 189
 –, eisen(III)-sulfat-dodekahydrat 178
 –, molybdatophosphat 211
 –, tetrachlorozinkat 146
 –, tetrathiozyanatomerkurat(II) 100, 101
Amphoterie 96, 209
Anhydrit 62
Anlassen des Stahls 185
Ätzalkalien s. Alkalimetallhydroxide
Azidimetrie 236
Barium-chlorid 79, 80
 –, chromat 78, 162, 169
 –, hydroxid 81, 82
 –, karbonat 82
Barium, Nachweis 21, 77–79
 –, nitrat 80, 81
 –, oxid 80, 81
 –, peroxid 91, 191
 –, sulfat 77, 252, 253
Beilsteinprobe 101
Belichten 128, 129, 154, 192
Benzidinblaureaktion 173, 221
Berliner Blau 180–182
BERTHOLLETSches Knallsilber 121
Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) 209, 205, 254
Blaudruck 192
Blaugel 200
Blei-akkumulator 227, 228
 –, anodische Oxydation 222, 223
 –, (II)-chlorid 216, 217, 219
 –, (II)-chromat 169, 220
 –, Darstellung 216, 217
 –, Eigenschaften 222
 –, (II)-hydroxid 218
 –, (II)-jodid 219, 221
 –, (II)-karbonat 218, 226
 –, Nachweis 217–222
 –, (II)-nitrat 220, 223–226
 –, (II)-oxid 58, 157, 222, 224
 –, (IV)-oxid 221, 223, 227, 228
 –, (II)-sulfat 220, 223, 226–228
 –, (II)-sulfid 157, 218, 220
 –, (II)-sulfidchlorid 219, 220
 –, weiß 218
Brantkalk 59, 60
Braunstein 145
Büretten 232, 233
CASSIUSscher Goldpurpur 137
Chrom-alaun 165
 –, (II)-chlorid 163, 164
 –, (III)-chlorid 159, 162–164
 –, Darstellung 94, 95
 –, Eigenschaften 95

Chrom-(III)-hydroxid 159, 160

–, Nachweis 159–162

–-(III)-oxid 95, 161

–-(VI)-oxid 166, 168

–-papier 167

–, Passivierung 90

–-peroxid 170

–-(III)-phosphat 161

–-säure 166

–-schwefelsäure 233

–-(III)-sulfat

–-(III)-sulfid 160

–-(III)-thiosulfat 160

CRUMS Reaktion 173

Daniell-Element 116, 117

Diamminsilber-chlorid 122

–-Ion 121, 125

Diammonium-tetrathiozyanatokobaltat(II)
197

Diaphragmaverfahren 23–27

Diapositivplatten 124

Dikaliumnatriumhexanitrokobaltat(III) 15

Disproportionierung

– von Manganaten 174

– von Quecksilber(I)-verbindungen 152

Eindampfen 247, 248

Eisen-alaun 178

–-(II)-chlorid 129

–-(III)-chlorid 143, 188

–, Darstellung 91–94, 175–178

–, elektrochemisches Verhalten 112–115, 118,
212

–-(II)-hexazyanoferat(II) 180, 181

–-(II)-hexazyanoferat(III) 182

–-(III)-hexazyanoferat(II) 181, 182

–-(III)-hexazyanoferat(III) 181

–-(II)-hydrogenkarbonat 180, 189, 190

–-(II)-hydroxid 178, 179, 186, 190

–-(III)-hydroxid 179, 180, 186, 190, 192

–-(II)-karbonat 180, 189, 190

–, Korrosion 118

–, Nachweis 178–183

–-(II, III)-oxid 91, 92

–-(III)-oxid 32, 91, 175–178, 192

–-(II, III)-oxidhydrat 179

–, Passivierung 90, 184, 212

–, pyrophores 175, 176, 193

Eisen, Reaktionen 32, 111, 188, 212

–-(II)-sulfat 124, 125, 187, 188, 242

–-(III)-thiozyanat 182, 183

Elektrolyse, Arbeitsregeln 36, 37

– mit Kupferelektroden 103–104

– von Alkalichloridlösungen 23–41, 43

– von Kupfersulfat 104, 10

– von Natriumsulfat 45, 46

– von Natronlauge 36–40

– von Zinksulfat 138, 139

– von Zinn(II)-chlorid 206

Elemente, galvanische 113

Entwickeln 129–133

Erdalkalimetalle, Gruppencharakter 81, 82

–, Spektralanalyse 19–21

Faktor 235

Fällen von Niederschlägen 248

FEHLINGSche Lösung 98

Filtrieren 248–250

Fixierbad 133, 134

Fixieren 133, 134

Flammenfärbung 16–18, 56, 78, 79, 101

Flußspat s. Kalziumfluorid

fotografische Entwickler 129–132, 194

– Filme 124

– Kopie 135, 136

– Papiere 127

fotografische Platten 124

– Schicht 127

Galvano-plastik 106, 107

– stegie 214

Gewichtsanalyse s. Gravimetrie

Gips s. Kalziumsulfat

–-abguß 61, 62

Glasfiltertiegel 249

Glockenverfahren 24, 27

Gold, Eigenschaften 137

–-Legierungen 136, 137

–-sulfid 137

Gravimetrie 245–254

Härtegrad, deutscher 69

Härten des Stahls 185

Hammerschlag s. Eisen(II, III)-oxid

Hexachlorozinnsäure 216

Hexammin-chrom(III)-Ion 160

–-kobalt(II)-Ion 196

–-kobalt(III)-Ion 196

Hexammin-nickel(II)-Ion 202
 Hexaquokobaltat(III)-Ion 200
 Hexazyano-kobaltat(II)-Ion 197
 –-kobaltat(III)-Ion 197, 204
 Hochofenversuch 177, 178
 Hydratationswärme 44
 Hydratisomerie 164
 Hygrometerblumen 200

Ionenaustausch 72–77

Kadmium-chlorid 59

–, Eigenschaften 57, 58
 –-fluorid 52, 67
 –-gelb 149
 –-hydrogenkarbonat 59, 68, 69
 –-karbonat 148, 149
 –-hydroxid 59, 68, 82, 146
 –, Nachweis 21, 56, 146–148
 –-nitrid 57, 63
 –-oxid 32, 33, 57, 59, 60, 81, 148
 –-phosphid 64
 –, Reaktionen 57, 58, 63
 –-rot 149
 –-sulfat 56, 62, 68, 77
 –-sulfid 64, 147–149
 –-zyanamid 67
 –-zyanid 147

Kalium-alaun 165, 166

–-Aluminiumsulfat 165, 166
 –-chlorid 44
 –-chromat 166, 168, 170
 –-chromsulfat 165, 166
 –-dichromat 95, 166–168, 170
 –-dioxalatoferrat(II) 193, 194
 –, Eigenschaften 8, 22
 –-hexahydroxoantimonat 12
 –-hexanitrokobaltat(III) 198
 –-eisen(II)-hexazyanoferat(III) 181
 –-eisen(III)-hexazyanoferat(II) 181
 –-hexazyanoferat(II) 99
 –-hexazyanoferat(III) 190–192
 –-hexazyano-kobaltat(III) 197
 –-hydrogentartrat 15, 16
 –-hydroxid 33, 34
 –-kupferbleinitrit 101
 –, Nachweis 14–16, 18, 21
 –-nitrat 80
 –-oxid 32, 33

Kalium-perchlorat 14

–-permanganat 241
 –-peroxid 22, 41
 –, Reaktionen 40, 41
 –, Spektralanalyse 21
 –-tetraiodomerkurat(II) 152
 –-tetrazyanonickolat 203, 204
 –-wismutsulfat 13

Kalk, Fett- 59

–-milch 59
 –-mörtel 60
 –-seife 68
 –-stickstoff 66, 67
 –-wasser 59, 68
 –, Weiß- 59

Kältemischungen 44, 45

Kalzium-äthandiat 56

–-karbid 63–67
 –-karbonat 59, 69, 82

Karnallit 49, 51

Kaustifizieren 31

Kobalt-(II)-aluminat 85

–-(II)-chlorid 199–201
 –-(II)-hydroxid 195
 –, Nachweis 194–199
 –-(II)-nitrat 85
 –-(II)-oxid 201
 –-papier 200, 201
 –, Passivierung 90
 –-(II)-sulfid 196
 –-(II)-zyanid 197

Konduktometrie 243–245

Kontaktpapier 124

Konversion 79, 80

Kopieren 135, 136

Korrosion, Inhibierung 117–120

Korubin 93

Korund 93

Kristallwachstum 165

Kupfer-amalgam 158

–-(II)-äthanat 108
 –-(I)-chlorid 103
 –-(II)-chlorid 101, 109, 110
 –, Darstellung 97, 98, 107, 108
 –, Eigenschaften 102
 –, elektrochemisches Verhalten 103–108,
 111–117, 134

Kupfer(II)-hexazyanoferat(II) 99

- Kupfer-(I)-hydroxid 187
- (II)-hydroxid 98, 99, 187
- (I)-karbid 64, 65, 109
- komplexe 98–100, 102, 103
- , Nachweis 98–101
- (I)-oxid 55, 98, 99
- (II)-oxid 55, 58, 97, 98, 109, 110, 253
- , quantitative Bestimmung 252, 253
- , Reaktionen 102, 134, 144, 153, 158, 188
- (II)-sulfat 76, 104, 105, 110, 111
- (II)-sulfid 100
- (II)-tetrathiozynomerkurat(II) 101
- (II)-zyanid 102

- Lichtpausen 167, 191, 192
- Lithium-chlorid 11, 12
- , Darstellung 11, 12
- , Nachweis 21
- Löschkalk 59
- Lösungswärme 44
- Lötrohrreaktionen 101, 126, 127, 142, 147, 148, 206, 222
- Lötsalz 146
- Lötwasser 146

- Magnesium-äthanat 13
- ammoniumphosphat 53, 54
- chlorid 49–52
- , Darstellung 49–52
- , Eigenschaften 54, 55
- hydroxid 52, 53, 82
- karbonat 82
- , Nachweis 52–54
- oxid 81
- , Reaktionen 54, 55
- silizid 55
- sulfat 51
- uranyläthanat 13, 14
- Mangan(II)-ammoniumphosphat 173
- Manganate 174
- Mangan-(II)-hydroxid 171
- (II)-karbonat 172
- manganige Säure 171
- Mangan(II)-manganit 171, 172
- Manganometrie 241, 242
- Mangan-(II)-phosphat 172
- (III)-phosphat 172
- (II)-pyrophosphat 173
- (II)-sulfid 172

- Maßanalyse s. Volumetrie
- Messing 144
- Mörtel, hydraulischer 60
- , Kalk- 60
- , Zement- 60
- Mohrsches Salz 178, 189
- Molybdänblau 211
- Monokalziumsilikat 60

- Natrium-amalgam 29–31
- , Arbeitsregeln 8
- chlorid 23–31, 43, 44, 76, 80
- , Darstellung 9, 10
- dithiosulfatoargentat 134
- , Eigenschaften 8, 22
- hexahydroxoantimonat 12
- hexahydroxostannat 209
- hexanitrokobaltat(III) 15
- hydrogenkarbonat 46–48
- hydrogentartrat 15
- hydroxid 9, 10, 31–34
- hypochlorit 43
- karbonat 34, 48, 71, 72
- magnesiumuranyläthanat 14
- manganat 174
- , Nachweis 12–14, 17, 18, 21
- oxid 32, 33
- permanganat 174
- peroxid 22, 41, 42
- , Reaktionen 22, 23, 40, 41
- sulfat 44–46
- sulfid 23
- tetrahydroxoplumbat(II) 218
- thiosulfat 136, 137, 160, 161
- trithiosulfatoargentat 134
- wismutsulfat 13
- Natronlauge, Darstellung 23–31, 34
- , Elektrolyse 36–40
- NESSLER'S Reagens 152, 153
- Neusilber 107, 108
- Neutralisationswärme 34–36
- Nickel-chlorid 200
- , Darstellung 94, 95
- , Eigenschaften 95
- (III)-hydroxid 203, 204
- hydroxid 187, 202
- karbonat 202
- Nickel, Legierungen 107, 108
- , Passivierung 90

Nickel, quantitative Bestimmung 254

–sulfid 203

–zyanid 203

Nitrosyleisen(II)-sulfat 187, 188

Normallösungen 234–236

Oxoamido-quecksilber(II)-jodid 153

–quecksilber(II)-nitrat 152

Oxon 42

Oxydation, anodische 223

Oxydationsschmelze 161, 174

Oxydimetrie 241, 242

Passivierung 86, 87, 90, 184, 212

Permutit 73

Pfauenauge 148

pH-Wert 237

Pipetten 231, 323

Platinieren 114

Polreagenspapier 43, 44

Präzipitat 152

Puffer 78

Quecksilber, Arbeitsregeln 149–151

–(I)-chlorid 152–154, 211

–(II)-chlorid 86, 87, 100, 111, 154–156, 211

–(I)-chromat 169, 170

–, Eigenschaften 111, 153, 154

–(I)-jodid 152

–(II)-jodid 152, 156

–(II)-kobalt(II)-tetrathiozyanat 199

–, Nachweis 151–153

–(II)-oxid 55, 152, 155–157

–(II)-oxychlorid 155

–, Reaktionen 154

–(II)-sulfid 153, 157, 158

–tropfgefäß 150

–verfahren 24, 27–41

–vergiftung 149, 150, 154–156

–wanne 150

–zange 150

Raffination, elektrolytische 107, 108

RINMANS Grün 142

Rosten 185

Rostfleckentfernung 192, 193

Salzpaar, reziprokes 79, 80

Schmelzflußelektrolyse, Allgemeines 10

Schmelzflußelektrolyse, von Blei(II)-chlorid 216, 217

– von Lithiumchlorid 11, 12

– von Magnesiumchlorid 49–52

– von Natriumhydroxid 9, 10

– von Zinkchlorid 139, 140

Schmiedeeisen 185, 186

SCHOOPSches Metallzerstäubungsverfahren 214

SCHWEIZERS Reagens 98

Silber-bromid 123, 124, 132

–chlorid 122–124, 124, 129

–chromat 162, 169

–, Darstellung 124, 125

–dichromat 126, 169

–, Eigenschaften 125, 133, 134

–jodid 123, 124

–karbid 109

–karbonat 122

–, kolloidales 133

–komplexe 121–123, 134

–, Nachweis 120–126

–nitrid 121

–(I)-oxid 120, 122

–(II)-oxid 223

–spiegel 125, 126

–sulfid 123, 124

Soda s. Natriumkarbonat

Spannungsreihe 87, 111, 113, 115–117, 212

Spektralanalyse 19–21

Spektroskop 19, 20

Stahl 185, 186

Standardpotentiale 112, 113

Standard-Wasserstoffelektrode 113–116

Stannate 209

Stannite 209

Strontium-chromat 78

–, Nachweis 21, 77–79

–sulfat 77

Sublimat 155

Sulfathärte s. Wasserhärte, permanente

Taschenlampenbatterie 144, 145

Tetrachloro-aurat(III)-Ion 137

–kobaltat(II)-Ion 200

Tetrammin-kupfer(II)-hydroxid 98

–kupfer(II)-komplex 99

–zink-Ion 141

Tetraquokupfer(II)-komplex 103

Tetrazyano-kadmat(II)-Ion 147

– kuprat(I)-komplex 100

THÉNARDS Blau 85

Thermochromie 163

Thiostannate 210

Tinte 192, 193

–, sympathetische 200

Titer 235

Titration

– einer schwachen Säure 240, 241

– von Barytwasser 245

– von Natronlauge 238, 239, 244

– von Phosphorsäure 239, 240

– von Salzsäure 236, 237

– von Schwefelsäure 238

Trikalziumsilikat 60

Trocknen von Niederschlägen 251

TSCHUGAJEWS Reaktion 204, 205

TURNBULLS Blau 180–182, 192

Uranyläthanat 13

Urtitersubstanzen 235

Vakublitz 87

Veraschen von Niederschlägen 251

Verkupfern 104, 106

Verzinken 144

Verzinnen 214

Volumetrie 229–245

Wägen 245–247

Wässern 134, 135

Waschen von Niederschlägen 250

Wasserentzahnung 72–74

Wasserhärte, Beseitigung 69, 71–74

–, Bestimmung 68–71

–, permanente 69, 71

–, prüfer 70

–, temporäre 69, 71

Weinstein 15, 16

Wismutnitrat 13

Zement 60

Zeolith 73

Zinkate 140

Zink-chlorid 139, 140, 146

–, Darstellung 138–140

–, Eigenschaften 142, 143, 212

–, elektrochemisches Verhalten 112–119, 134, 145, 211, 212

–-hydroxid 140, 141

–-karbonat 141

–, Korrosion 117–119

–, Legierungen 107, 108, 144

–, Nachweis 140–142

–-oxid 55, 142, 143

–, Reaktionen 134, 143, 144, 150, 188, 211

–-sulfid 141, 142

Zinn

Zinn, α - 213

–-baum 206

–, β - 213

–-(II)-chlorid 137, 153, 184, 206, 211, 214

–-(II)-chlorid, basisches 208

–-(IV)-chlorid 207, 214–217

–, Darstellung 206, 207, 211

–, Eigenschaften 212–214

–, γ - 213

–-(II)-hydroxid 209, 210

–-(IV)-hydroxid 208, 209

–-(IV)-karbonat 210

–, Nachweis 207–212

–-(II)-nitrat 207

Zinnober 158

Zinn-(II)-oxid 55

–-(IV)-oxid 207, 208, 213

–-(IV)-oxidhydrat 137, 207, 208, 216

–, Reaktionen 150, 207, 208, 213–215

–-säure 209

–-(II)-sulfat 208

–-(II)-sulfid 210

–-(IV)-sulfid 210

Zündmischungen 91

