Wir erkennen sofort, daß in diesem Falle die Hydrolyse nicht merklich werden kann. Denn die hier entstehenden Körper NaOH und HCl sind praktisch *gleich stark ionisiert*. Es werden sich also die von ihnen abgespaltenen OH′ bzw. H′ionen, da sie praktisch in *gleicher Menge vorhanden* sind, miteinander zu Wasser vereinigen: eine merkliche Zerlegung des Salzes in freie Säure und freie Base findet nicht statt, die *Lösung bleibt praktisch neutral*.

Die Hydrolyse, die sich demnach, wie oben gesagt, auf die Salze *schwacher Säuren* oder *schwacher Basen* beschränkt, tritt bei den einzelnen Salzen in verschiedenem Grade auf.

In 0,1 normaler Lösung (S. 142, 145) ist bei 25° beispielsweise:

			Reaktion der Lösung:
Natriumkarbonat	CO_3Na_2	zu 3,2%	alkalisch
Kaliumcyanid	KCN	zu 1,1%	alkalisch
Aluminiumchlorid	$AlCl_3$	zu 2 %	sauer

hydrolytisch gespalten.

Steigert man die *Temperatur* der Lösung eines solchen Salzes, so steigt auch der *Grad der Hydrolyse stark an*.

IV. Gruppe der Metalle der alkalischen Erden.
Ba 137,4; Sr 87,6; Ca 40,1; Mg 24,3.

Vorkommen: Am häufigsten findet sich, stets nur in gebundener 122
Form, das Calcium und Magnesium; viel weniger häufig das Baryum und Strontium.

Calcium: *Kalkspat* (Kalkstein, Kreide, Marmor) $CaCO_3$; *Dolomit* $(MgCa)CO_3$; *Gips* $CaSO_4 + 2\,H_2O$; *Anhydrit* $CaSO_4$; *Flußspat* CaF_2; *Phosphorit* $Ca_3(PO_4)_2$; *Apatit* $Ca_3(PO_4)_2 + Ca(Cl_2, F_2)$. Zahlreiche Ca-haltige Silikate.

Magnesium: *Magnesit* $MgCO_3$; *Dolomit* $(Mg, Ca)CO_3$; *Spinell* $MgO \cdot Al_2O_3$; *Karnallit* $MgCl_2 \cdot KCl + 6\,H_2O$; *Kainit* $MgSO_4 \cdot KCl + 3\,H_2O$; *Olivin* Mg_2SiO_4 und viele andere Silikate.

Baryum: *Schwerspat* $BaSO_4$; *Witherit* $BaCO_3$.

Strontium: *Cölestin* $SrSO_4$; *Strontianit* $SrCO_3$.

Allgemein chemisches Verhalten: Alle Metalle der alkalischen Erden sind weiße *Leichtmetalle* (Dichte bei Ba 3,75; Sr 2,5; Ca 1,55; Mg 1,75, also steigend mit dem Atomgewicht), unedel, schon an der Luft um so stärker sich oxydierend, je höher das Atomgewicht ist; von großer Neigung in den Jonenzustand überzugehen, daher mit größter Leichtigkeit in jeder Säure unter Wasserstoffverdrängung sich lösend. Die Metalle der alkalischen Erden sind *zweiwertig*. Als Typen für die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mögen dienen:

$Ca\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$	$CaCl_2$	$(NO_3)_2Ca$	SO_4Ca
Calciumhydroxyd.	Calciumchlorid.	Calciumnitrat.	Calciumsulfat (Gips).

Alle Glieder der Gruppe gehören zur gleichen natürlichen Familie des periodischen Systems der Elemente (siehe Anhang) und sind in den Eigenschaften ihrer Verbindungen einander sehr ähnlich. Die auftretenden Unterschiede sind mehr Unterschiede des Grades und hängen im allgemeinen *ihrem Grade nach ab von dem Atomgewicht des Erdmetalls.*

Es zeigt sich dies beispielsweise in der Löslichkeit ihrer Hydroxyde, Sulfate und Chromate in Wasser. Ordnet man die betreffenden Metalle nach den Atomgewichten in die Reihe

Atomgewicht	137	87	40	24
	Ba	Sr	Ca	Mg

so fällt in der Pfeilrichtung, also mit fallendem Atomgewicht, stetig die Löslichkeit der Hydroxyde und es steigt stetig die Löslichkeit der Sulfate und Chromate.

Nachstehende Zahlen zeigen dies unmittelbar.

Ein Liter Wasser löst bei mittlerer Temperatur

$Ba(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$
33	7,5	1,5	0,16 Gramm
$BaSO_4$	$SrSO_4$	$CaSO_4$	$MgSO_4$
0,000	0,14	2,1	362 Gramm
$BaCrO_4$	$SrCrO_4$	$CaCrO_4$	$MgCrO_4$
0,011	1,1	4	71 Gramm

Erdalkalimetallverbindungen in der Heilkunde: Von den Verbindungen der Erdalkalimetalle sind die des *Baryums*, wenigstens die löslichen, *starke Gifte*. Die des *Strontiums* zeigen ähnliche, aber ganz bedeutend schwächere Wirkung. Die löslichen Salze des *Calciums* sind *keine Gifte*, vielmehr nicht nur ständige lebensnotwendige Bestandteile des Organismus und daher auch der Nahrung, sondern sie spielen neuerdings auch eine wichtige Rolle in der Therapie zahlreicher Krankheiten (Hautkrankheiten, Blutungen, Herzschwäche, Entzündungen usw.). Genau wie die *chemischen* Eigenschaften (siehe oben) sind also auch die *physiologischen* Eigenschaften der Verbindungen dieser drei chemisch einander so nahe stehenden Elemente *eine Funktion ihres Atomgewichts:* die Giftigkeit fällt mit dem Fallen des Atomgewichts.

Baryum- und Strontiumpräparate werden in der Heilkunde nicht verwendet. Das *Calcium* liefert das *Hydroxyd*, $Ca(OH)_2$, das in gesättigter wässeriger Lösung als „*Kalkwasser*" (Aqua Calcariae, Aqua Calcis, ca. 0,25% $Ca(OH)_2$ haltend) *innerlich* und *äußerlich* Verwendung findet. *Innerlich* dienen als Heilmittel noch das *Karbonat*, CO_3Ca (Calcium carbonicum praecipitatum), das *Phosphat*, PO_4HCa (Calcium phosphoricum), vor allem das *Chlorid*, $CaCl_2$ (Calcium chloratum) und das *milchsaure Calcium* (Calcium lacticum).

Für die Chirurgie hat das *Sulfat des Calciums*, und zwar dessen „*Halbhydrat*" $2\,SO_4Ca \cdot H_2O$, der sog. *gebrannte Gips* (Calcium sulfuricum ustum) Bedeutung. Mit wenig Wasser angerührt, geht die breiartige Masse des Halbhydrats durch Kristallwasseraufnahme rasch in eine feste zusammenhängende Masse des *Dihydrates*, $SO_4Ca \cdot 2\,H_2O$, über (Gipsverbände) (s. f. S).

Das unlösliche *Baryumsulfat* (Versuch 128) dient neuerdings als diagnostisches Hilfsmittel; nach Einführung größerer Mengen gelingt es deutliche *Röntgenbilder* von Magen und Darm zu erhalten.

Erhärtungserscheinungen infolge chemischer Vorgänge bei Zementen und Amalgamen.

Wie vorstehend ausgeführt, erhärtet der Gipsbrei dadurch, daß sein Wasser aus der flüssigen Form in die feste des *Kristallwassers* übergeht. Andere, ebenfalls für die **Heilkunde** nutzbar gemachte Erhärtungserscheinungen beruhen z. T. auf ähnlichen, aber etwas verwickelteren *chemischen Vorgängen*.

So ist das Hartwerden der in der *Zahnheilkunde* zu Füllungen benutzten sog. „*Zemente*"[1]) gleichfalls durch „Wasserbindung" bedingt, die aber hier in erster Linie durch die Entstehung *basischer Salze*, Oxysalze (8), erfolgt. Es erhärtet z. B. der sog. *Zinkchloridzement*, eine Mischung von Zinkchloridlösung mit Zinkoxyd, infolge der Bildung von festen *Zinkoxychloriden* sehr verschiedener Zusammensetzung z. B., um eines von ihnen anzuführen, des kristallisierten $3\,Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$, das nach dem Schema

$$3\,ZnO + ZnCl_2 + 3\,H_2O = \left[Zn \left(\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right\} Zn \right)_3 \right] Cl_2$$

entsteht.

Analoge feste *Oxysulfate* liefert der *Zinksulfatzement*, eine Mischung aus Zinksulfatlösung und Zinkoxyd, z. B. den Körper $\left[Zn \left(\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right\} Zn \right)_3 \right] So_4$, der erfahrungsgemäß, je nach den Umständen, nebenher noch 3 oder 5 oder 7 mol Wasser in Form von Kristallwasser zu binden vermag.

Bei den *Phosphatzementen*, Mischungen von sirupöser Orthophosphorsäure, PO_4H_3, mit Zinkoxyd (gegebenenfalls unter geringfügigem Zusatz von anderen Oxyden, CaO, MgO, Al_2O_3), tritt zunächst Neutralisation der freien Säure ein:

$$2\,PO_4H_3 + 3\,ZnO = (PO_4)_2\,Zn_3 + 3\,H_2O,$$

und das normale Phosphat liefert dann mit dem überschüssigen Zinkoxyd und Wasser mannigfache *Oxyphosphate*. So kennen wir z. B. als einfachstes das kristallisierte Oxyphosphat $\left. \begin{matrix} Zn \\ Zn\,OH \end{matrix} \right\} PO_4$, das auch in der Natur als *Tarbuttit* vorkommt. Enthält die Orthophosphorsäure kleine Mengen von Pyro- oder Metaphosphorsäure (3), so bilden sich daneben entsprechende Salze und Oxysalze dieser Säuren.

Die Erhärtung in allen diesen Fällen vollzieht sich also, von etwaiger, nebenher gehender Kristallwasserbildung abgesehen, ganz allgemein gesprochen dadurch, daß aus dem Wasser und dem Sauerstoff des Oxyds Hydroxylgruppen entstehen:

$$ZnO\ (fest) + H_2O\ (flüssig) = Zn(OH)_2\ (fest)\,.$$

---

[1]) Der Name (caementum) ist hergenommen vom „Zement", dem hydraulischen Mörtel der Technik, dessen im einzelnen noch wenig geklärter Erhärtungsprozeß sich an Kalzium- und Tonerdesilikaten abspielt.

Wesentlich anders, und zwar viel verwickelter liegen die Verhältnisse bei den in der *Zahnheilkunde* in noch viel größerem Umfang als Füllmaterial benutzten *Amalgamen*, den quecksilberhaltigen *Metalllegierungen*.

Eine *Legierung*, wie sie sich aus zwei Metallen durch Zusammenschmelzen erhalten läßt, ist in geschmolzenem Zustande ganz einheitlich, in erstarrtem jedoch durchaus nicht. Sie besteht alsdann vielmehr aus Kristallen von unter Umständen sehr verschiedener Art.

Schmilzt man ein Metall mit einer kleinen Menge eines anderen zusammen, so liegt der Schmelzpunkt der entstandenen Legierung stets niedriger als der des ersten Metalls, und er sinkt um so weiter, je mehr von dem zweiten Metall zugesetzt wird. Aber dies Sinken der Schmelzpunktes hat eine Grenze. Man gelangt bei ständigem Zusatz des zweiten Metalls zu einer *Legierung niedersten Schmelzpunktes*. Diese Legierung, die für jedes Metallpaar eine ganz *bestimmte prozentische Zusammensetzung* besitzt, nennt man die eutektische Legierung oder das *Eutektikum* des betreffenden Metallpaares. Ein solches Eutektikum verhält sich wie ein einheitliches Metall: es schmilzt stets bei dem gleichen Temperaturpunkt und beim teilweisen Erstarren der Schmelze hat der *erstarrte* Anteil genau die *gleiche* prozentische Zusammensetzung wie der *flüssig* gebliebene. Eine Legierung eutektischer Zusammensetzung besteht daher nach dem Erstarren, wie man mikroskopisch sich überzeugen kann, aus einem Haufwerk *feiner nebeneinanderliegender Kristalle* je beider Komponenten.

Besitzt jedoch, wie es meistens der Fall sein wird, eine Legierung *nicht gerade* die Zusammensetzung des *Eutektikums*, sondern enthält sie einen Überschuß des einen oder des anderen Metalls, so kristallisiert beim Erstarren zunächst von diesem Überschuß etwas aus und bei allmählichem Sinken der Temperatur immer mehr, und zwar in *größeren Kristallen*, bis dadurch schließlich die *Schmelze* die Zusammensetzung des Eutektikums erreicht. Alsdann kristallisiert das *Eutektikum* als solches aus. Eine erstarrte Legierung dieser Art besteht daher aus feinkristallisiertem Eutektikum, in dem die größeren Kristalle der überschüssigen Komponente eingebettet sind.

Nun haben aber die meisten Metalle weiter noch die Eigentümlichkeit, daß sie miteinander zu starren *Verbindungen* verschiedener Art zusammentreten können. Solche Verbindungen sind zunächst einmal *chemische Individuen*, d. h. sie bilden sich aus den Komponenten in ganz bestimmten stoechiometrischen Verhältnissen. So kennen wir z. B. Al_3Mg_4; NaSb und Na_3Sb; Cu_2Cd; AuSn; Au_2Pb und $AuPb_2$; NiSb und Ni_5Sb_2 usf. Aber es gibt auch andere starre Verbindungen mehr *physikalischer* Natur, Kristallverbindungen. Deren Kristalle sind in sich gleichfalls ganz einheitlich, aber ihre Zusammensetzung folgt *nicht* den Gesetzen der konstanten und multiplen Proportionen. Sie hängt vielmehr von den äußeren Umständen ab, d. h. von den gerade vorhandenen relativen Mengen der Komponenten, und die Eigenschaften dieser Kristalle ändern sich genau proportional den zufälligen Mengen ihrer Komponenten, die sie gerade in sich schließen. Solche kristallisierten Gebilde bezeichnet man als *Mischkristalle*.

So kommt es denn, daß geschmolzene Legierungen aus zwei Metallen, die miteinander Verbindungen beider Arten liefern, ein Erstarrungsprodukt ergeben können, das besteht 1. aus festem *Eutektikum*, 2. aus den größeren Kristallen einer *Komponente*, 3. aus kristallisierten chemischen *Verbindungen*, 4. aus *Mischkristallen*.

Mit dem Erstarren sind aber die Vorgänge meist noch nicht abgeschlossen. Auch in erstarrten Legierungen spielen sich noch weitere Umsetzungen zwischen den Gemengteilen ab, Bildung von Verbindungen, polymorphe Umwandlungen (125) usw., und erst nach kürzerer oder längerer Zeit wird der endgültige Ruhezustand, das „Gleichgewicht", in der Legierung erreicht. Besteht die Legierung endlich nicht aus zwei, sondern aus mehreren Metallen, so werden die Verhältnisse natürlich noch verwickelter.

Alle diese Erstarrungserscheinungen finden sich natürlich ebenso auch bei den quecksilberhaltigen Legierungen, den in der Zahnheilkunde so vielfach benutzten *Amalgamen* (besonders mit Cu, Ag, Sn usf.). Aber sie erfahren durch die Beteiligung des Quecksilbers nach verschiedenen Richtungen hin hier noch gewisse Modifikationen. Im Zusammenhang mit dem sehr niedrigen Schmelzpunkt des Quecksilbers (— 39° C) liegen auch die Erstarrungs- bzw. Erweichungspunkte der Amalgame wesentlich niedriger als die der meisten sonstigen Legierungen. Ein zu einer bereits gebildeten Legierung oder festem Amalgam willkürlich zugesetzter Überschuß von Quecksilber löst weiter aus diesen Gemengteile auf, es bilden sich beim Erwärmen *übersättigte* Lösungen aus, aus denen beim Erkalten allmählich dann wieder feste Massen zur Abscheidung gelangen. Mit der Zusammensetzung, insbesondere dem Quecksilbergehalt des Amalgams, ändern sich sonach in schwer übersehbarer Weise auch die Art sowohl wie der zeitliche Verlauf des Erhärtungsvorgangs. Zugleich damit auch manche für die Anwendung in der Praxis wichtige Eigenschaften der Füllmasse, ihr spezifisches Volum usw.

Gerade bei den Amalgamen der hierfür in Betracht kommenden Metalle steht eine wissenschaftliche Durcharbeitung nach obigen Gesichtspunkten vielfach noch aus, und auf das bekannt Gewordene, zum Teil Unsichere, näher einzugehen, verbietet Zweck und Rahmen des Buches. So müssen die gegebenen Andeutungen allgemeinerer Art über das Wesen der Erhärtungserscheinungen an dieser Stelle genügen.

Reaktionen auf Baryum, Strontium, Calcium.

Alle diese Erdmetalle bilden in Lösung nur farblose und dazu stets zweiwertige Jonen. Übergänge in verschiedene Wertigkeitsstufen kommen also bei ihnen nicht vor. Ebenso neigen sie nicht zur Komplexbildung.

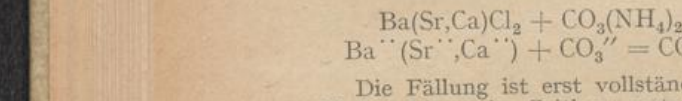
Die analytischen *Reaktionen* auf die verschiedenen Erdmetalle sind aus diesen Ursachen *wenig mannigfaltig* und die Trennung der einzelnen Glieder der Gruppe bzw. deren Nachweis bietet *gewisse Schwierigkeiten*.

Als Versuchsmaterial verwende man drei Lösungen, welche je 2—3 g des Chlorids oder Nitrats des betreffenden Erdmetalls in 100 cc enthalten. Mit diesen Lösungen führe man die Reaktionen mit den einzelnen Reagentien *nebeneinander* aus.

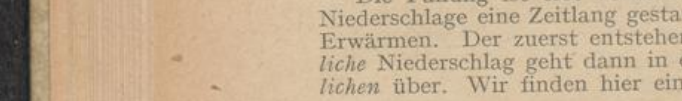
a) *Reaktionen, bei denen sich Ba, Sr, Ca völlig gleich verhalten.*

123 1. *Ammoniak* fällt, wenn es völlig frei von Ammonkarbonat ist, nichts.

124 2. *Ammonkarbonat* fällt einen *weißen*, im Überschuß des Fällungsmittels unlöslichen, in verdünnten Säuren löslichen Niederschlag des betreffenden Erdkarbonats.



$$Ba(Sr,Ca)Cl_2 + CO_3(NH_4)_2 = CO_3Ba(Sr,Ca) + 2\,NH_4Cl$$



$$Ba^{\cdot\cdot}(Sr^{\cdot\cdot},Ca^{\cdot\cdot}) + CO_3'' = CO_3Ba(Sr,Ca).$$

Die Fällung ist erst vollständig, wenn die Flüssigkeit mit dem Niederschlage eine Zeitlang gestanden hat, am besten unter gelindem Erwärmen. Der zuerst entstehende voluminöse *amorphe*, etwas *lösliche* Niederschlag geht dann in einen dichten *kristallinischen, unlöslichen* über. Wir finden hier ein Beispiel von *Polymorphie*.

125 **Polymorphie fester Körper.**

Feste Körper zeigen häufig nicht bloß eine einzige Form, sondern mehrere. Diese Formen unterscheiden sich *nicht durch chemische*, wohl aber durch *mehr physikalische Eigenschaften*, durch die Kristallform, den Schmelzpunkt, die Löslichkeit usw. Diese Mannigfaltigkeit der Formen tritt bei vielen festen Körpern auf und ist wahrscheinlich eine allen festen Körpern zukommende Grundeigenschaft. Man bezeichnet sie als *Polymorphie* oder *Polymorphismus*, die einzelnen Formen als „*polymorphe Modifikationen*" des Körpers oder kürzer und recht treffend (Klinger) als seine „*Spielarten*". Einfachste Beispiele solcher Spielarten sind die verschiedenen Formen des Schwefels, des Kohlenstoffs, des Calciumkarbonats (Kalkspat und Arragonit) usw.

Die Bildung der verschiedenen polymorphen Modifikationen hängt, wie sich herausgestellt hat, von der *Temperatur* ab. An einem bestimmten *Temperaturpunkte wandelt sich die eine Form in die andere um.* Daher ist jede Form eigentlich nur oberhalb oder unterhalb dieses Temperaturpunktes beständig. Existieren, wie dies fast immer zu beobachten, zwei oder mehrere derartige Formen dennoch für eine gewisse Zeit nebeneinander, so liegt dies nur an einem gerade hier sehr häufigen Auftreten von sog. „*Überschreitungserscheinungen*", also an einer oft geraume Zeit anhaltenden *Verzögerung der Umwandlung*.

Die einem bestimmten Temperaturintervall eigentlich zukommende Form nennen wir die beständige oder *stabile* Modifikation, die andere Form, die, wenn sie auch in diesem Intervall besteht, doch mit der Zeit sich umwandeln muß und wird, die *labile*.

Neben anderen, hier nicht zu besprechenden Unterschieden zeigt die *labile* Form die gerade für die analytische Chemie sehr in Betracht

kommende Eigenschaft, stets eine *höhere Löslichkeit* zu besitzen, als die stabile. —

Die Fällung der Erden als Karbonate kann uns als ein erläuterndes Beispiel für das Gesagte dienen. Der zuerst ausfallende Karbonatniederschlag hat *dieselbe chemische* Zusammensetzung wie der späterhin durch Erwärmen gebildete, aber *ungleiche physikalische* Eigenschaften, denn er ist amorph, während der andere kristallinisch, beim Ca z. B. von der Form des Kalkspats ist. Wir beobachten hier also zwei Spielarten des gleichen Körpers, von denen wir weiter die amorphe in die kristallinische sich umwandeln sehen: die *amorphe* ist die *labile*, die *kristallinische* die *stabile* Modifikation.

Da weiter die *amorphe*, wegen ihrer Labilität, eine *größere Löslichkeit* besitzen muß als die kristallinische, so folgt, daß in der über der *amorphen* Fällung stehenden Flüssigkeit noch eine gewisse Menge Erdmetalljon *gelöst* sein wird. In der Tat kann man sich nach raschem Abfiltrieren der *amorphen* Fällung durch geeignete Reagenzien hiervon überzeugen. Wandelt man jedoch durch längeres Stehenlassen, rascher noch durch Erhitzen, die labile Spielart in die stabile um, so ist, der geringen Löslichkeit der kristallinischen Erdkarbonate entsprechend, im Filtrat der *kristallinischen* Fällung praktisch kein Erdmetalljon durch Reagenzien mehr nachweisbar. Der praktische Zweck der Fällung, die möglichst vollständige Abscheidung des Erdkarbonats, ist *voll* also erst *nach der Umwandlung* erreicht.

---

3. *Natriumphosphat*, PO_4HNa_2, unter Zusatz von etwas 126
Ammoniak fällt neutrales Erdphosphat $(PO_4)_2\overset{II}{M}_3$ als weißen Niederschlag. Beispielsweise:

$$3\,BaCl_2 + 2\,PO_4HNa_2 + 2\,NH_3 = (PO_4)_2Ba_3 + 4\,NaCl + 2\,NH_4Cl$$

Die Niederschläge sind in verdünnten Säuren löslich.

4. *Ammonoxalat*, $C_2O_4(NH_4)_2$, fällt weiße Erdoxalate, $C_2O_4\overset{II}{M}$, 127
in Mineralsäuren löslich, in *Essigsäure unlöslich*.

$$SrCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = C_2O_4Sr + 2\,NH_4Cl$$
$$Sr^{\cdot\cdot}(Ca^{\cdot\cdot}, Ba^{\cdot\cdot}) + C_2O_4'' = C_2O_4Sr(Ca, Ba).$$

b) *Reaktionen, bei denen sich für Ba, Sr, Ca Gradunterschiede ergeben.*

5. *Schwefelsäure* fällt aus Lösungen von 128
**Baryumverbindungen*: praktisch *völlig unlösliches* weißes *Baryumsulfat*, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.
Strontiumverbindungen: weißes *Strontiumsulfat*, wenig löslich in verdünnten Mineralsäuren, in Wasser etwas löslicher als Baryumsulfat. (1 Tl. SO_4Sr löst sich in 7000 Tl. Wasser.)

Calciumverbindungen: weißes *Calciumsulfat*, Gips. In verdünnten Säuren etwas leichter löslich als SO_4Ba und SO_4Sr. Viel löslicher in Wasser. (1 Tl. SO_4Ca löst sich in 500 Tl. Wasser.) In *verdünnten* Calciumlösungen entsteht daher mit SO_4H_2 *kein Niederschlag*.

129 6. *Calciumsulfatlösung* (Gipswasser) fällt aus Lösungen von

**Baryumverbindungen*: *sofort weißes Baryumsulfat*. Es entsteht jedoch hierbei stets, auch bei stärkerem Baryumgehalt, nur eine Trübung, keine starke Fällung. Denn die Menge der Abscheidung hängt in diesem Falle ja nicht vom Baryumgehalt der Lösung ab, sondern von dem begrenzten, relativ geringen *Schwefelsäuregehalt* der zugesetzten Gipslösung.

Strontiumverbindungen: *weißes Strontiumsulfat*, jedoch erst *nach einiger Zeit* in Form einer Trübung, entsprechend der größeren Löslichkeit (128) des Strontiumsulfats.

Calciumverbindungen: *keinen Niederschlag*, was ja selbstverständlich.

130 7. *Kaliumchromat*, CrO_4K_2, dessen Lösung mit ein wenig *Essigsäure* versetzt ist, so daß sich ein kleiner Teil Kaliumbichromat, $Cr_2O_7K_2$, gebildet hat, fällt aus Lösungen von

**Baryumverbindungen*: alles Baryum in Form von *gelbem Baryumchromat*, CrO_4Ba; in Wasser und Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren löslich.

Strontiumverbindungen: aus verdünnteren Lösungen *nichts*; aus konzentrierten Lösungen, *erst nach einiger Zeit*, *gelbes Strontiumchromat*, CrO_4Sr.

Calciumverbindungen: auch nach längerer Zeit *nichts*.

131 8. Eine Mischung gleicher Volumina von *Äther* und *Alkohol* löst das feste trockene

Baryumnitrat: nicht,
Strontiumnitrat: nicht,
Calciumnitrat: völlig, nach einigem Stehen.

132 **Reaktionen durch Flammenfärbung.**

Mittels der Schleife eines in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindrahts führt man, nachdem man sich überzeugt hat, daß der Draht *selbst keine Flammenfärbung* hervorruft (andernfalls ist er

durch Eintauchen in Salzsäure und Ausglühen zu reinigen) kleine Anteile der Chloridverbindungen von Ba, Sr, Ca nacheinander in die Bunsenflamme ein, unter jedesmaligem sorgfältigen Reinigen des Drahts.

Es färben die Flamme

Baryumverbindungen: grün,

Strontiumverbindungen: schön karminrot,

Calciumverbindungen: gelbrot.

Die Reaktion geht rasch vorüber. Es erklärt sich dies daraus, daß die betreffenden Salze in der Glühhitze rasch die Säure verlieren, so daß am Platindraht die Oxyde der Erden zurückbleiben. Diese aber sind zu schwer flüchtig, als daß bei der Temperatur der Bunsenflamme zur Färbung hinreichende Mengen von ihnen verdampfen könnten. *Nach dem Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure, also teilweiser Überführung desselben in Chlorid, läßt sich die Flammenfärbung aber leicht wieder hervorrufen.*

Bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässerige Lösungen der 133
Hydroxyde des Baryums und Calciums nennt man *Barytwasser* und *Kalkwasser*. Das Baryumhydroxyd ist viel löslicher in Wasser als das Calciumhydroxyd (bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 g Wasser 3,3 g $Ba(OH)_2$ und nur 0,25 g $Ca(OH)_2$); das Barytwasser wirkt demnach auch, *im gleichen Volum* angewendet, viel stärker als das Kalkwasser.

Beide werden, ihrer Alkalinität wegen, zum Neutralisieren von Säuren benutzt, ferner zum Austreiben von Ammoniak aus seinen Salzen, sowie zum Niederschlagen von schwer löslichen Erden oder Metallhydroxyden aus ihren Verbindungen, z. B.

$$MgCl_2 + Ba(OH)_2 = \underbrace{Mg(OH)_2}_{\text{unlöslich}} + BaCl_2.$$

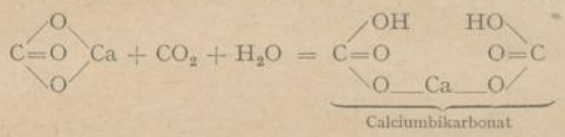
Häufig verwendet man sie auch zum Nachweis und zur Bestimmung der Kohlensäure, vermöge ihrer Eigentümlichkeit, mit dieser unlösliche Karbonate zu bilden (124).

Man entwickele in einem Reagierzylinder Kohlensäure durch 134
Übergießen eines Stückchens Marmor mit etwas Salzsäure und lasse das entwickelte Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO_2, welches spezifisch schwerer als Luft ist, durch Neigen des Reagierzylinders in einen anderen Zylinder abfließen, der einige Kubikzentimeter klares Barytwasser enthält. Es entsteht alsbald, besonders beim Schütteln des zweiten Zylinders, eine Fällung von Baryumkarbonat.

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = CO_3Ba + H_2O.$$

Die Exspirationsluft besteht bekanntlich zu einem großen Teil aus Kohlensäure. Man überzeuge sich davon, indem man mittels eines Glasröhrchens durch klares Barytwasser hindurch ausatmet. — Durch Schütteln eines *abgemessenen* größeren Volums Luft mit einem *abgemessenen* Volum Barytwasser und Bestimmung der Menge des sich unlöslich abscheidenden Baryumkarbonates kann man den Kohlensäuregehalt der Luft in Wohnräumen ermitteln. — Der natürliche Kohlensäuregehalt der freien Atmosphäre ist nur klein und recht konstant (etwa $^1/_{20}$ Volumprozent); durch eine solche Kohlensäurebestimmung erhält man daher hygienisch sehr wichtige Aufschlüsse über die Luftverunreinigung und die Ventilationsgröße des betreffenden Wohnraumes.

135 Man leite aus einem Kohlensäure-Entwicklungsapparate langsam Kohlensäure in klares Kalkwasser ein. Es fällt zuerst Calciumkarbonat unlöslich aus; bei weiterem Durchleiten der Kohlensäure löst sich dasselbe allmählich vollständig wieder auf. In der *Lösung* befindet sich jetzt das saure Salz „*Calciumbikarbonat*", $(CO_3H)_2Ca$.



Das im gewöhnlichen *Brunnenwasser* und in den natürlichen *Mineralwässern* vorhandene *Calcium* und *Magnesium* (ebenso in den Mineralquellen das Eisen, Lithium, Mangan usw.) befindet sich zum großen Teile in der Form von sog. *Bikarbonaten*, sauren Karbonaten (7) in Lösung. Werden solche Wässer erhitzt, so zerlegen sich die Bikarbonate, Kohlensäure entweicht und die *normalen Karbonate fallen als unlöslicher Niederschlag aus.*

Man führe den Versuch aus.

Den Gesamtgehalt eines Gebrauchswassers an Calcium- und Magnesiumverbindungen bezeichnet man summarisch als die „*Härte*" des betreffenden Wassers. Der Anteil an der Gesamthärte, der auf *Bikarbonate* fällt, wird der eben besprochenen leichten Zersetzlichkeit der Bikarbonate wegen als „*vorübergehende*" oder „*temporäre*" *Härte* bezeichnet; der durch Kochen nicht entfernbare Anteil, hauptsächlich die in Form von Sulfaten und Chloriden vorhandene Calcium- und Magnesiummenge, heißt „*bleibende*" oder „*permanente*" *Härte*.

Solche Härtebestimmungen der Gebrauchswässer werden vielfach zu technischen und auch zu hygienischen Zwecken ausgeführt.

Magnesium. Mg. 24,3.

Magnesiumverbindungen in der Heilkunde: Von Verbindungen des Magnesiums findet in erster Linie das *Sulfat*, $SO_4Mg \cdot 7\,H_2O$, das „*Bittersalz*" (Magnesium sulfuricum), künstlich dargestellt sowie als Hauptbestandteil der natürlichen „*Bitterwässer*", als Laxans Anwendung. Weiter dienen zu *innerlichem* Gebrauche das *basische*

Karbonat, $4\,CO_3Mg \cdot Mg(OH)_2 + 6\,H_2O$ (Magnesium carbonicum (siehe Versuch 139), und das *Oxyd*, MgO, die „*gebrannte Magnesia*" (Magnesia usta).

Versuchsmaterial: *Magnesiumsulfat*, $SO_4Mg + 7\,H_2O$, (Bittersalz). Man löse 5 g zu 100 cc auf.

Reaktionen auf Magnesium.

1. *Ammoniak* fällt aus Magnesiumlösungen bei *Abwesenheit von Ammonsalzen* weißes *Magnesiumhydroxyd*, $Mg(OH)_2$, jedoch nur ungefähr die Hälfte des vorhandenen Magnesiums. Setzt man dann Ammonchlorid hinzu, so löst sich die Fällung auf; enthielt die Lösung *vorher* schon *Ammonchlorid* oder überhaupt ein Ammonsalz, so tritt von vornherein *keine Fällung* ein. 136

Dissoziationsrückgang schwacher Basen und Säuren durch Neutralsalze der gleichen Base oder Säure. 137

Eine mit *Ammonchlorid* oder einem anderen *Ammonsalz* versetzte *Ammoniaklösung* fällt aus einer Magnesiumlösung deswegen kein Magnesiumhydroxyd, weil in ihr infolge des Zusatzes von Ammonsalz *zu wenig Hydroxyljon* mehr vorhanden ist, als daß sich der Vorgang

$$Mg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Mg(OH)_2$$

vollziehen könnte.

In wässerigem Ammoniak besteht nämlich zwischen undissoziiertem Ammonhydroxyd und dessen Jonen das Gleichgewicht

$$\underset{a}{NH_4^{\cdot}} + \underset{b}{OH'} \rightleftharpoons \underset{c}{NH_4OH}$$

mit den im Gleichgewicht sich einstellenden Konzentrationen a, b, c, und es gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\frac{a \cdot b}{c} = K. \qquad (1)$$

Hier ist, weil Ammonhydroxyd an und für sich nur wenig in Jonen zerfallen ist, das Produkt $a \cdot b$ klein, c hingegen groß.

Wird nun noch ein Ammonsalz, z. B. NH_4Cl, zugeführt, so bedeutet dies, da Neutralsalze fast völlig in ihre Jonen zerfallen sind, eine starke Zufuhr von $NH_4^{\cdot}$ Jon, also eine starke Vermehrung der Konzentration a. Zur Aufrechterhaltung der Konstanz der linken Seite des Ausdrucks (1) muß deshalb b stark zurückgehen, es muß, indem sich fast undissoziiertes Ammoniumhydroxyd bildet, das *Hydroxyljon fast ganz verschwinden.*

Eine so geringe Menge von Hydroxyljon vermag aber kein $Mg(OH)_2$ mehr zur *Ausscheidung* zu bringen, denn die minimalen Mengen $Mg(OH)_2$, die sich bilden, bleiben *unterhalb* der Löslichkeitsgrenze des $Mg(OH)_2$: sie wirkt also nicht mehr fällend auf Magnesium.

Daß weiter aus einer Magnesiumlösung *ohne Zusatz von Ammonsalz* Ammoniak, wie wir oben sahen, nur ungefähr die *Hälfte des Magnesiums* ausfällt, erklärt sich folgendermaßen:

Zunächst verbindet sich das Hydroxyljon des Ammoniumhydroxyds mit dem Magnesiumjon wie gewöhnlich zu ausfallendem $Mg(OH)_2$. Sobald aber durch das Spiel der Reaktion

$$MgCl_2 + 2\,NH_4OH = Mg(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

eine genügende Menge Ammonsalz in der Lösung sich angesammelt hat, dann geht in der eben dargelegten Weise durch die Wirkung des $NH_4^{\cdot}$ die Dissoziation des weiter hinzukommenden NH_4OH zurück und die weitere Fällung des $Mg(OH)_2$ hört damit auf.

Die besprochene Erscheinung des Dissoziationsrückganges durch Neutralsalze tritt aber nicht nur in Lösungen schwacher Basen ein, sondern auch bei *schwachen Säuren*, so bei *Essigsäure* nach Zusatz von neutralem *Natriumacetat*. Wir können daher den allgemeinen Satz aussprechen:

Der Grad der elektrolytischen Dissoziation, der Jonenspaltung schwacher Säuren und schwacher Basen wird durch Zusatz eines Neutralsalzes der fraglichen Säure bzw. Base stets herabgedrückt.

Von diesem Satz wird in der Analyse, besonders der quantitativen, öfters Gebrauch gemacht, denn man hat es dadurch in der Hand, bei schwachen Basen oder schwachen Säuren die Alkalinität bzw. die Acidität *sehr herunterzusetzen*, aber doch immer so, daß die betreffende Lösung den alkalischen bzw. sauren Charakter niemals verliert.

Zur Veranschaulichung des Einflusses eines neutralen Ammonsalzes auf die Dissoziation des NH_4OH stelle man noch folgenden Versuch an:

138 Man verdünne einige Tropfen Ammon mit etwa 20 cc Wasser und setze 1—2 Tropfen einer verdünnten Lösung von *Phenolphtalein* hinzu. Die Flüssigkeit *rötet* sich stark: *Phenolphtalein ist ein Reagenz auf Hydroxyljon.* (Man überzeuge sich davon, daß die gleiche Rötung mit Lösungen von NaOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ usf. eintritt.)

Die rote, schwach ammoniakalische Flüssigkeit teile man in zwei Teile; einer bleibt zum Vergleich stehen, zum andern setze man Ammonchloridlösung. In diesem letzteren Teil verschwinden die Hydroxyljonen fast ganz und mit ihnen verschwindet auch die Rötung der Lösung ganz oder zum großen Teil.

Alle diese Überlegungen gelten aber nur für *schwache, nicht für starke Basen und Säuren*, denn diese sind an und für sich bereits so *stark dissoziiert* (bis zu 90%, vgl. hierzu 53), daß ein durch zugesetztes Neutralsalz hervorgerufener Dissoziationsrückgang keine nennenswerte Verminderung des Jonengehalts ihrer Lösungen bewirken kann.

Der ganze eben erläuterte Vorgang liefert einen sehr lehrreichen Einblick in die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation wie des alle chemischen Vorgänge beherrschenden Massenwirkungsgesetzes.

2. *Natriumkarbonat* gibt in der Lösung der Magnesiumsalze 139
einen weißen Niederschlag von *Magnesiumkarbonat*, meist *basisches* Magnesiumkarbonat.

$$SO_4Mg + CO_3Na_2 = CO_3Mg + SO_4Na_2.$$

Der Niederschlag ist löslich in Chlorammonium, NH_4Cl; er entsteht deshalb *nicht*, wenn der Lösung des Magnesiumsalzes vor dem Zusatz des Natriumkarbonats Chlorammonium zugefügt war.

*3. *Ammonkarbonat* fällt aus Magnesiumsalzlösung, *der Ammon-* 140
chlorid zugesetzt ist, keinen Niederschlag aus.

Die Reaktion ist wichtig, weil auf ihr die Trennung des Magnesiums von den anderen Gliedern der Erdgruppe, dem Calcium, Strontium, Baryum, beruht, welche alle durch $CO_3(NH_4)_2$ gefällt werden (124). Man beachte jedoch, daß die Verhinderung der Fällung des CO_3Mg durch NH_4Cl keine absolute ist; sie ist vielmehr nur eine Verzögerung. Denn nach längerem Stehen beginnt, bei verdünnten Lösungen nach längerer, bei konzentrierten nach kürzerer Zeit, das Magnesium sich trotzdem abzuscheiden, meist als schwerlösliches kristallinisches Doppelsalz *Magnesiumammoniumkarbonat*,

$$(CO_3)_2Mg(NH_4)_2 + 4\,aq.$$

4. *Baryumhydroxyd* $Ba(OH)_2$, fällt, falls *Ammonsalze nicht* 141
vorhanden sind, das Magnesium fast quantitativ als $Mg(OH)_2$ aus.

$$MgCl_2 + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2 + BaCl_2$$
$$Mg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Mg(OH)_2.$$

Man führe die Reaktion mit einer Magnesium*chlorid*lösung aus, nicht mit SO_4Mg, der gleichzeitigen Fällung von SO_4Ba wegen. — Diese Reaktion ist wichtig, denn auf ihr beruht eine häufig angewendete *Trennung des Magnesiums von den Alkalien.*

*5. Setzt man zu einer Magnesiumlösung zuerst Chlorammo- 142
nium, dann freies Ammoniak und fügt der alsdann noch *klargebliebenen* Flüssigkeit tropfenweise eine Lösung von *Natriumphosphat* hinzu, so fällt ein schwerer *kristallinischer* Niederschlag von *Ammoniummagnesiumphosphat.* (*Charakteristische Reaktion des Magnesiums.*) (Vgl. über die Phosphate der anderen Erden 126.)

$$SO_4Mg + NH_3 + PO_4Na_2H = PO_4MgNH_4 + SO_4Na_2.$$