# Pharmazeutische Übungspräparate

von

M. Biechele

Dritte Auflage

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0001-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0002-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0003-2
DFG

20. XI. 17. f

18 -

Ex libris:

Karl Cohn

Apothekereleve

in

der

Königl. priv. Löwen-Apotheke.

11. XII. 17.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0004-8
DFG

# Pharmazeutische Übungspräparate.

Anleitung zur Darstellung, Erkennung, Prüfung und stöchiometrischen Berechnung von offizinellen chemisch-pharmazeutischen Präparaten.

Von

**Dr. Max Biechele,**
Apotheker.

Dritte verbesserte Auflage.

Mit 6 Textfiguren.

**Berlin.**
Verlag von Julius Springer.
1912.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0005-4
DFG

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
– Med.-Naturwiss. Abt. –
DÜSSELDORF
V 3833

Druck der Universitätsbuchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke)
in Berlin und Bernau.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0006-9
DFG

# Vorwort.

Die Prüfungsordnung für Apotheker vom 18. Mai 1904 bestimmt, daß jeder Apothekerlehrling während seiner Lehrzeit ein Tagebuch über die im Laboratorium unter Aufsicht des ausbildenden Apothekers oder Gehilfen ausgeführten pharmazeutischen Arbeiten zu führen und eine kurze Beschreibung der vorgenommenen Arbeiten und der Theorien der in Betracht kommenden chemischen Vorgänge auszuarbeiten hat. Dieses Tagebuch hat der ausbildende Apotheker der Meldung zur Gehilfenprüfung beizulegen. Bei dem praktischen Teil der Gehilfenprüfung hat der Apothekerlehrling ein chemisch-pharmazeutisches Präparat des Deutschen Arzneibuches zu bereiten sowie zwei chemische Präparate auf deren Reinheit nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches zu untersuchen.

Bei der praktischen pharmazeutischen Prüfung hat der Kandidat zwei pharmazeutisch-chemische Präparate anzufertigen und über die Ausführung der Arbeiten einen schriftlichen Bericht abzufassen.

Vorliegendes Buch gibt eine Anleitung zur Darstellung, Prüfung und stöchiometrischen Berechnung chemischer Präparate und zur theoretischen Ausarbeitung der dabei abspielenden chemischen Prozesse. Da es sich bei der Darstellung der Präparate nur um Übungspräparate handelt, so sind die Vorschriften auch nur für kleinere Quantitäten gegeben. Auch wurden alle Präparate außer acht gelassen, deren Darstellung kostspielige chemische Arbeiten erfordern oder mit Gefahren verbunden sind. Dagegen wurde eine möglichst genaue Beschreibung der Darstellung gegeben und auf alle praktischen Vorteile hingewiesen, deren Beachtung zur Gewinnung eines vorschriftsmäßigen Präparats nötig ist.

Wenn auch heutzutage der Schwerpunkt der pharmazeutischen Tätigkeit nicht mehr auf der Darstellung von chemischen Prä-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0007-5 DFG

paraten liegt, indem man vielfach aus chemischen Fabriken reinere, schönere und selbst billigere Präparate beziehen kann, als solche, welche in pharmazeutischen Laboratorien hergestellt werden können, so darf doch die Darstellung von chemischen Präparaten als Übungspräparate nicht außer acht gelassen werden. Denn ohne praktisches Arbeiten im Laboratorium ist ein erfolgreiches Studium der Chemie unmöglich. Wer eine gewisse Anzahl von Eisen-, Quecksilber-, Kalium-, Natrium-, Zink-, Aluminium-, Antimon-Präparaten dargestellt hat, dem treten eine Menge von Erscheinungen und Eigenschaften dieser Metalle vor Augen, welche ihm das theoretische Studium dieser Stoffe ungemein erleichtern und verständlich machen. Ebenso müssen die Prüfungen der Präparate auf Identität und Reinheit geübt werden, wobei die sich abspielenden chemischen Prozesse zu beachten sind. So müssen beim Studium der Chemie, Theorie und Praxis stets Hand in Hand gehen.

Möge auch diese Auflage den jüngeren Fachgenossen eine neue Anregung zur Darstellung und Prüfung der Präparate im pharmazeutischen Laboratorium bieten.

Regensburg, im Mai 1912.

Der Verfasser.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0008-1 DFG

# Inhaltsverzeichnis.


| | Seite |
|---|---|
| Acetanilidum | 1 |
| Acidum aceticum dilutum | 3 |
| Acidum benzoicum | 7 |
| Acidum boricum | 12 |
| Acidum chromicum | 14 |
| Acidum formicicum | 16 |
| Acidum hydrochloricum | 19 |
| Acidum lacticum | 24 |
| Acidum nitricum | 27 |
| Acidum phosphoricum | 32 |
| Acidum trichloraceticum | 37 |
| Aether aceticus | 39 |
| Aether bromatus | 42 |
| Alcohol absolutus | 44 |
| Alumen ustum | 46 |
| Ammonium bromatum | 48 |
| Aqua Amygdalarum amararum | 52 |
| Aqua Calcariae | 57 |
| Aqua chlorata | 58 |
| Aqua hydrosulfurata | 61 |
| Argentum nitricum | 63 |
| Baryum carbonicum | 65 |
| Bismutum subgallicum | 67 |
| Bismutum subnitricum | 70 |
| Bismutum subsalicylicum | 74 |
| Calcium carbonicum praecipit. | 77 |
| Calcium phosphoricum | 81 |
| Chloralum hydratum | 84 |
| Chloroformium | 86 |
| Coffeinum-Natrium salicylicum | 89 |
| Collodium | 90 |
| Cuprum oxydatum | 93 |
| Cuprum sulfuricum | 95 |
| Emplastrum Lithargyri | 97 |
| Extractum Ferri pomati | 99 |
| Ferrum carbonicum saccharat. | 100 |
| Ferrum lacticum | 104 |
| Ferrum oxydatum saccharat | 110 |
| Ferrum sulfuratum | 113 |
| Ferrum sulfuricum | 114 |
| Ferrum sulfuricum siccum | 117 |
| Hexamethylentetraminum | 118 |
| Hydrargyrum depuratum | 120 |
| Hydrargyrum bichloratum | 122 |
| Hydrargyrum bijodatum | 124 |
| Hydrargyrum chloratum | 126 |
| Hydrargyrum cyanatum | 129 |
| Hydrargyrum jodatum | 133 |
| Hydrargyrum nitricum oxydulat. | 134 |
| Hydrargyrum oxydatum | 137 |
| Hydrargyrum oxydatum via humida paratum | 141 |
| Hydrargyrum praecipitatum album | 143 |
| Hydrargyrum salicylicum | 146 |
| Jodoformium | 150 |
| Kalium jodatum | 153 |
| Kalium permanganicum | 159 |
| Kalium sulfuratum | 161 |
| Kalium tartaricum | 163 |
| Liquor Aluminii acetici | 166 |
| Liquor Ammonii caustici | 170 |
| Liquor Ferri albuminati | 174 |
| Liquor Ferri oxychlorati dialysati | 176 |
| Liquor Ferri sesquichlorati | 179 |
| Liquor Kalii acetici | 186 |
| Liquor Kalii arsenicosi | 189 |
| Liquor Natri caustici | 191 |
| Liquor Natrii hypochlorosi | 195 |
| Liquor Plumbi subacetici | 197 |
| Liquor Stanni chlorati | 200 |
| Magnesia usta | 201 |
| Magnesium carbonicum | 204 |
| Natrium aceticum | 207 |
| Natrium bromatum | 209 |


Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0009-9
DFG

| | Seite |
|---|---|
| Natrium chloratum | 215 |
| Natrium nitrosum | 217 |
| Natrium phosphoricum | 219 |
| Natrium salicylicum | 221 |
| Sapo Kalinus | 224 |
| Sapo medicatus | 225 |
| Sirupus Ferri jodati | 227 |
| Spiritus Aetheris nitrosi | 228 |
| Stibium sulfuratum aurantiacum | 231 |
| Sulfur depuratum | 235 |
| Sulfur praecipitatum | 237 |
| Tartarus natronatus | 242 |
| Tartarus stibiatus | 245 |
| Theobromino-natrium salicylicum | 250 |
| Zincum aceticum | 254 |
| Zincum oxydatum | 257 |
| Zincum sulfuricum | 260 |

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0010-0 DFG

## Acetanilidum.

*Antifebrin.*

$C_6H_5 \cdot NH\,(CH_3CO)$.

Molekulargewicht 135,08.

**Darstellung.** 100 g Anilin mische man mit 100 g Eisessig in einem Glaskolben von etwa 400 ccm Inhalt, verschließe den Kolben mit einem Korke, durch welchen eine etwa 1,5 m lange und 1 cm weite Glasröhre hindurchgeht und setze ihn auf ein Drahtnetz. Die Glasröhre befestige man durch Anbinden oder Einklemmen, um den Kolben vor dem Umfallen zu schützen und erhitze nun vorsichtig. Nachdem man die Flüssigkeit ca. 4 bis 5 Stunden in nicht zu lebhaftem Sieden erhalten, nehme man mittels einer Pipette eine kleine Probe aus dem Kolben und trage sie in verdünnte Natronlauge (1 + 9) ein. Scheiden sich noch ölige Tropfen ab und wird ein Geruch von Anilin bemerkbar, so muß das Erhitzen fortgesetzt werden. Ist dieses nicht mehr der Fall, und erstarrt die Probe nach kurzer Zeit, so gieße man den halb erkalteten Inhalt des Kolbens in etwa 2 Liter kaltes Wasser. Man lasse das Gemisch unter zeitweiligem Umrühren etwa 1 Stunde stehen, sammle dann das ausgeschiedene Acetanilid auf einem Seihtuch, wasche mit Wasser aus und trockne bei gelinder Wärme. Sollten die Kristalle etwas gefärbt sein, so löse man sie in etwa 3½ Liter siedendem Wasser unter Zusatz von etwas frischgeglühter Tierkohle, filtriere heiß und lasse kristallisieren.

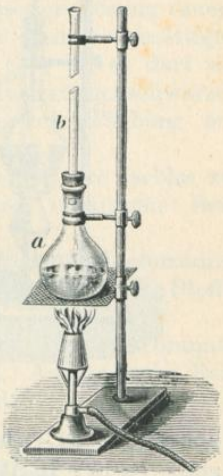


Fig. 1.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 130 g.

**Vorgang.** Anilin ist Amidobenzol $C_6H_5 \cdot NH_2$. Die beiden H-Atome der Amidogruppe $NH_2$ sind sowohl durch Alkoholradikale als auch durch Säurereste ersetzbar. In letzterem Falle entstehen Säureanilide.



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0011-6

Wird Anilin mit Essigsäure zusammengebracht, so verbinden sich beide zu essigsaurem Anilin, das beim Erhitzen in Wasser und Acetanilid zerfällt.

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot COOH} = \underset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5 \cdot NH\,(CH_3CO)} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Acetanilid ist demnach aufzufassen als Anilin, in dem 1 H-Atom der Amidogruppe durch den Essigsäurerest $CH_3CO$ ersetzt ist.

**Eigenschaften** Das Acetanilid stellt weiße, glänzende Kristallblättchen dar, ohne Geruch und schwach brennendem Geschmack. Schmelzpunkt: 113° bis 114°. Es löst sich in 230 Teilen Wasser

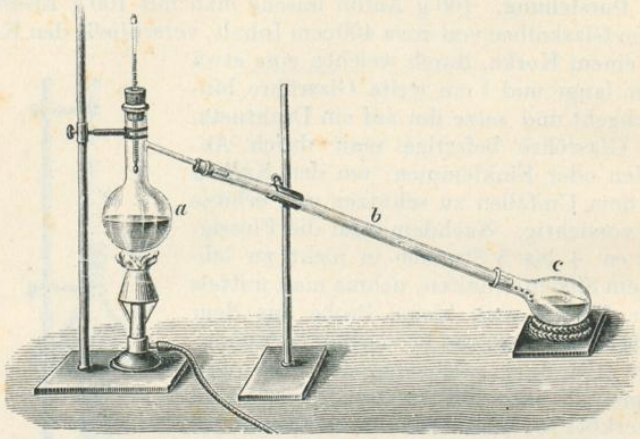



Fig. 2.

von 15°, in 22 Teilen siedendem Wasser, sowie in 4 Teilen Weingeist von 15°. In Äther ist es leicht löslich, schwerer in Chloroform. Reaktion: neutral.

Beim Erhitzen von 0,1 g Antifebrin mit 5 ccm Kalilauge entwickelt es aromatisch riechende Dämpfe von Anilin unter Bildung von Kaliumacetat.

$$\underset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5 \cdot NH(CH_3CO)} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Anilin}}{CH_5 \cdot NH_2} + \underset{\text{Kaliumacetat}}{CH_3 \cdot COOK}$$

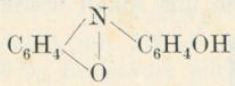
Erhitzt man die Flüssigkeit nach Zusatz von Chloroform aufs neue, so tritt der widerliche Geruch von Isonitril (Isocyanphenyl) $C_6H_5 \cdot NC$ auf.

Werden 0,2 g Acetanilid mit 2 ccm Salzsäure mehrere Minuten gekocht, so entsteht eine klare Lösung, indem es in salzsaures Anilin und freie Essigsäure zerfällt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0012-2 DFG

$$\underset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5 \cdot NH(CH_3CO)} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} = \underset{\text{Salzsaures Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot COOH}$$

Versetzt man diese Lösung mit 4 ccm Carbolsäurelösung und fügt Chlorkalklösung hinzu, so entsteht eine schmutzigviolette Färbung, die mit Ammoniakflüssigkeit im Überschusse in beständiges Indigoblau übergeht, indem sich durch Oxydation von Phenol und Anilin der blaue Farbstoff Indophenol



bildet.

**Prüfung.** Löst sich Acetanilid in 30 Teilen Wasser nicht klar auf, so ist Anilin zugegen. Reagiert die wässerige Lösung sauer, so ist freie Essigsäure vorhanden. Versetzt man die gesättigte Lösung mit verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 9), so darf sie die Farbe nicht verändern. Anilinsalz würde eine grünlichschwarze, Phenol oder Phenyldimethylpyrazolon eine rote Färbung erzeugen.

0,1 g Acetanilid löst sich in 1 ccm Schwefelsäure farblos zu schwefelsaurem Anilin und freie Essigsäure; organische Beimengungen geben eine gefärbte Lösung.

Schüttelt man 0,1 g Acetanilid mit 1 ccm Salpetersäure, so darf keine Färbung entstehen. Phenacetin und verwandte Stoffe geben eine Färbung.

Wird 1 g Acetanilid in einem gewogenen Tiegel verbrannt, so darf höchstens 0,001 g Rückstand bleiben. Anorganische Beimengung engeben einen größeren Rückstand.

## Acidum aceticum dilutum.

*Acetum concentratum. Verdünnte Essigsäure.*

$$CH_3 \cdot COOH + x\,H_2O.$$

**Darstellung.** 200 g klein kristallisiertes Natriumacetat bringe man in eine Retorte, die etwa ⅔ damit angefüllt ist, und übergieße dasselbe mit 100 g reiner, konzentrierter Schwefelsäure. Die Retorte verbinde man mit einem Liebigschen Kühler, durch welchen man während der Destillation kaltes Wasser laufen läßt und füge eine Vorlage an. Die Retorte setze man auf ein Sandbad und umgebe dieselbe so weit mit Sand, als der Inhalt der Retorte reicht. Man erhitze nun anfangs gelinde, dann stärker, wenn die Destillation nur mehr träge von statten geht, bis der Inhalt der



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0013-8 DFG

Retorte nahezu trocken geworden. Das in der Vorlage angesammelte Destillat prüfe man auf seinen Gehalt an wasserfreier Essigsäure und verdünne es auf 30 % Essigsäure.

Die Verdünnung kann nicht auf Grund der Bestimmung des spezifischen Gewichtes vorgenommen werden, da Essigsäure von etwa 41 % reiner Essigsäure das gleiche spezifische Gewicht besitzt als wasserfreie Essigsäure. Der Essigsäuregehalt muß deshalb durch Sättigen mit Alkali bestimmt werden.

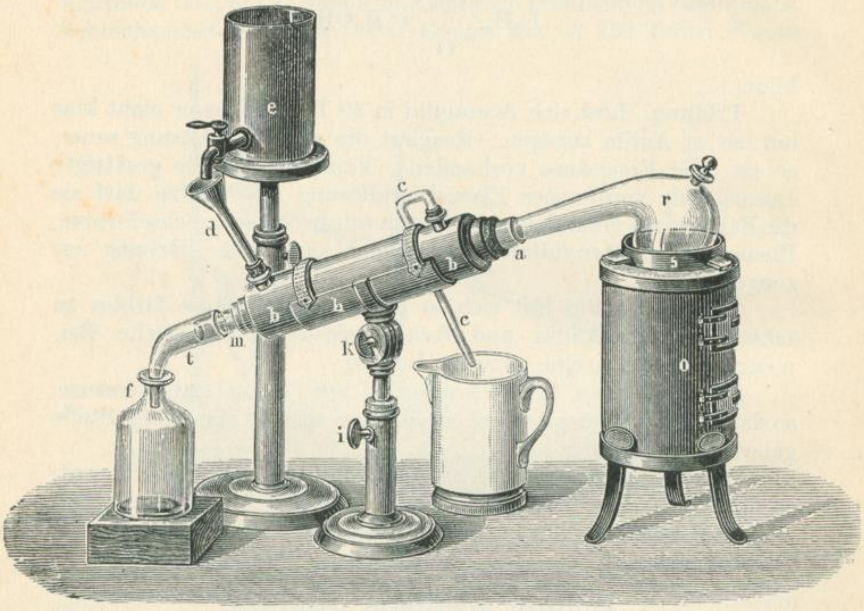



Fig. 3.

Zu diesem Zwecke wiege man 5 g des Destillats genau ab, verdünne sie mit 30 ccm Wasser, füge einige Tropfen Phenolphthaleïnlösung hinzu und dann soviel Normal-Kalilauge, bis sich die Flüssigkeit bleibend rot färbt. Die hierzu verbrauchten ccm Normal-Kalilauge multipliziere man mit 0,06003 und die erhaltene Zahl mit 20. Man erhält dann die Menge wasserfreie Essigsäure, welche in 100 g des Destillats enthalten sind. Hat man z. B. 38 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung von 5 g des Destillats nötig, so sind in letzteren $38 \times 0{,}06003 = 2{,}28$ g Essigsäure enthalten, somit in 100 g : $20 \times 2{,}28 = 45{,}6$ g. Man wiege nun das Gesamt-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0014-3 DFG

destillat und berechne, wieviel das Gewicht betragen müßte, wenn die Säure 30 % Essigsäure enthielte. Man findet dieses, indem man die Gleichung berechnet: der verlangte Prozentgehalt 30 verhält sich zu den gefundenen Prozenten des Destillats wie das Gewicht desselben zu x. Wiegt das Destillat z. B. 150 g und besitzt es 45,6 % Essigsäure, so ist die Gleichung:

$$30 : 45{,}6 = 150 : x$$
$$x = 228 \text{ g}.$$

Das Destillat ist daher mit 228 — 150 = 78 g Wasser zu verdünnen, damit es 30 % Essigsäure enthält.

Die Ausbeute beträgt etwa 280 g 30 proz. Essigsäure.

**Vorgang.** Wird krist. Natriumacetat mit konz. Schwefelsäure erhitzt, so wird Essigsäure und Wasser ausgetrieben und der Rückstand besteht aus einem Gemenge von saurem und neutralem Natriumsulfat. Um zur völligen Zersetzung des Natriumacetats keine zu hohe Temperatur anwenden zu müssen, wendet man auf 3 Moleküle Natriumacetat 2 Moleküle Schwefelsäure an.

$$\underset{\substack{\text{Krist. Natriumacetat} \\ 3 . 136{,}07 = 408{,}21}}{3\,(CH_3 \cdot COONa + 3\,H_2O)} + \underset{2 . 98{,}09 = 196{,}18}{2\,H_2SO_4}$$

$$= \underset{\substack{\text{Essigsäure} \\ 3 . 60{,}03}}{3\,CH_3 \cdot COOH} + \underset{\text{Wasser}}{9\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Saures Na-} \\ \text{triumsulfat}}}{NaHSO_4} + \underset{\substack{\text{Natrium-} \\ \text{sulfat}}}{Na_2SO_4}$$

Ist das krist. Natriumacetat oder die Schwefelsäure chlorhaltig, so sind die zuerst übergehenden Anteile des Destillats, da salzsäurehaltig, zu entfernen.

Wird gegen Ende des Vorgangs durch zu starkes Erhitzen aus dem Natriumacetat Kohle abgeschieden, so reduziert diese die Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd und es müssen dann die zuletzt übergehenden Anteile besonders aufgefangen werden.

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} + \underset{\substack{\text{Kohlen-} \\ \text{stoff}}}{C} = \underset{\substack{\text{Kohlen-} \\ \text{dioxyd}}}{CO_2} + \underset{\substack{\text{Schwefel-} \\ \text{dioxyd}}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

**Eigenschaften.** Die verdünnte Essigsäure stellt eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von saurem Geruche und Geschmacke dar. Spezifisches Gewicht: 1,041.

Eine Mischung von verdünnter Essigsäure und Wasser (1 + 5) wird nach Neutralisation mit Natronlauge, wobei sich Natriumacetat bildet, durch Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung tiefrot gefärbt unter Bildung von Ferriacetat.

**Prüfung.**

1. Eine Mischung von 1 ccm Essigsäure und 3 ccm Zinnchlorürlösung soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0015-9 DFG

nicht annehmen. Ist eine Arsenverbindung zugegen, so wird metallisches Arsen ausgeschieden unter Bildung von Zinnchlorid.

$$\underset{\text{Arsenige Säure}}{As_2O_3} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{3\,SnCl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl} = \underset{\text{Arsen}}{As_2} + \underset{\text{Zinnchlorid}}{3\,SnCl_4} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

**2.** Man verdünne 5 g Essigsäure mit 25 g Wasser und versetze die Lösung

a) mit Baryumnitratlösung; Schwefelsäure gibt eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

b) mit Silbernitratlösung; Salzsäure erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid;

c) mit Schwefelwasserstoffwasser; Metalle, wie Kupfer, Blei, geben eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

**3.** Man vermische 20 ccm verd. Essigsäure mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung; die rote Farbe darf innerhalb einer Stunde nicht verschwinden. Sind empyreumatische Stoffe, Ameisensäure oder Schwefeldioxyd, zugegen, so werden diese durch den Sauerstoff des Kaliumpermanganat oxydiert und es scheidet sich ein brauner, flockiger Niederschlag ab.

**4.** Zum Neutralisieren von 5 ccm verdünnter Essigsäure sollen 26 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein.

Man messe 5 ccm verdünnte Essigsäure ab, verdünne sie mit etwa 20 ccm Wasser, füge einige Tropfen Phenolphthaleïnlösung zu und dann so viel Normal-Kalilauge, bis eine blaßrote Färbung entstanden.

$$\underset{\substack{\text{Essigsäure}\\ 60{,}63}}{CH_3 \cdot COOH} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{hydroxyd}\\ 56{,}11}}{KOH} = \underset{\text{Kaliumacetat}}{CH_3 \cdot COOK} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

1 Molekül Kaliumhydroxyd sättigt 1 Molekül Essigsäure.

1 ccm Normal-Kalilauge enthält 0,05611 g Kaliumhydroxyd,

1 ccm Normal-Kalilauge sättigt 0,06003 g Essigsäure,

26 ccm Normal-Kalilauge sättigen $26 \times 0{,}06003 = 1{,}56078$ g Essigsäure.

Diese Menge soll in 5 ccm verdünnter Essigsäure, welche unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichtes $5 \times 1{,}041 = 5{,}205$ g wiegen, enthalten sein.

In 100 g verdünnter Essigsäure sollen demnach enthalten sein: $\frac{1{,}56078 \cdot 100}{5{,}205} = 29{,}99$ wasserfreie Essigsäure.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des krist. Natriumacetat = 136,07

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,09

Molekulargewicht der Essigsäure = 60,03.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0016-5 DFG

1. Wieviel 98 proz. Schwefelsäure verwendet man zur Zersetzung von 200 g krist. Natriumacetat?

Auf 3 Moleküle krist. Natriumacetat verwendet man 2 Moleküle Schwefelsäure

$$\overset{3(CH_3.COONa.3H_2O)}{408{,}21} : \overset{2H_2SO_4}{196{,}18} = 200 : x$$

$$x = 96{,}11 \text{ g } H_2SO_4.$$

Diese Menge entspricht 98 proz. Schwefelsäure:

$$\frac{96{,}11 \cdot 100}{98} = 98 \text{ g}$$

2. Wieviel 30 proz. Essigsäure erhält man von 200 g krist. Natriumacetat?

1 Molekül krist. Natriumacetat entspricht 1 Molekül Essigsäure.

$$\overset{CH_3.COONa.3H_2O}{136{,}07} : \overset{CH_3.COOH}{60{,}03} = 200 : x$$

$$x = 88{,}1 \text{ g } CH_3 \cdot COOH.$$

Diese Menge entspricht 30 proz. Essigsäure:

$$\frac{88{,}1 \cdot 100}{30} = 293{,}7 \text{ g}.$$

## Acidum benzoicum.

*Flores Benzoes. Benzoesäure.*

**$C_6H_5 \cdot COOH$.**

Molekulargewicht = 122,05.

**Darstellung.** Eine beliebige Menge Siam-Benzoeharz in sortis oder in massis zerreibe man, entferne die Rinden und Holzstückchen durch Auslesen, trockne das Pulver aus und prüfe es, ob es Zimtsäure enthält. Zu diesem Zwecke erwärme man 5 g des Harzpulvers mit einer Lösung von 1,3 g Natriumkarbonat in 15 g Wasser einige Stunden auf 40° bis 50°, filtriere nach dem Erkalten, säure das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an und wasche die ausgeschiedene Benzoesäure gut aus, worauf man sie mit einer konzentrierten Kaliumpermanganatlösung in einem Probierrohre zusammenbringt, letzteres lose verschließt und im Wasserbade einige Zeit erwärmt. Nach dem Erkalten darf beim Öffnen des Probierrohres kein Geruch nach Bittermandelöl auftreten.

Hat sich das Benzoeharz als zimtsäurefrei erwiesen, so breite man das gepulverte Harz 2 bis 3 cm hoch auf den Boden eines

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0017-1 DFG

etwa 20 cm weiten, eisernen Schälchens aus, bedecke das Schälchen mit dünnem Filtrierpapier, klebe letzteres an den Rand des Schälchens mittels Stärkekleister fest und durchbohre es mit vielen Nadelstichen. Über den Rand des Schälchens stülpe man eine aus festem Papier geklebte Düte und befestige diese mit einem Bindfaden. Dann setze man das Schälchen auf ein Sandbad, umgebe dasselbe 2 bis 3 cm hoch mit Sand und erwärme das Sandbad 5 bis 6 Stunden mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht über 180° steigt. Man stelle deshalb ein Thermometer in das Sandbad. Nach dieser Zeit entferne man vorsichtig die Düte, bringe die Kristalle mittels einer Federfahne aus der Düte und hebe sie in einem vor Licht geschützten Glase auf.

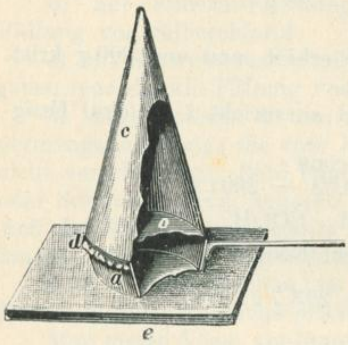


Fig. 4.

Macht man auf diese Weise mehrere Sublimationen nacheinander, so mische man die erhaltene Benzoesäure sorgfältig miteinander, um ein gleichmäßiges Präparat zu erhalten.

**Vorgang.** Die Benzoesäure ist im Benzoeharz zum größten Teile in freiem Zustande enthalten und zwar zu 10 bis 19 %. Doch erhält man durch Sublimation bei niedriger Temperatur nur etwa $^2/_3$ des Gehaltes. Außerdem findet sich die Benzoesäure in geringerer Menge in Perubalsam, Tolubalsam, Storax und in mehreren anderen Harzen. Nur die durch Sublimation aus Benzoeharz gewonnene Benzoesäure ist offizinell. Dieselbe stellt keine reine Säure dar, sondern enthält auch noch flüchtige Riechstoffe und empyreumatische Destillationsprodukte des Benzoeharzes, weshalb dieselbe nach einiger Zeit eine gelbliche bis bräunlichgelbe Farbe annimmt.

Die Benzoesäure ist aufzufassen als Benzol $C_6H_6$, in welchem 1 Wasserstoffatom durch eine Carboxylgruppe ersetzt ist: $C_6H_5 \cdot COOH$. Sie ist eine einbasische Säure.

Die Benzoesäure läßt sich auch auf nassem Wege aus Benzoesäure, sodann aus Pferde- oder Kuhharn, und auf künstlichem, synthetischen Wege aus Phthalsäure oder Toluol gewinnen. Alle auf diese Weise dargestellte Benzoesäure darf aber zu medizinischen Zwecken keine Anwendung finden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0018-7 DFG

Auf nassem Wege stellt man die Benzoesäure aus dem Benzoeharz dar, indem man das gepulverte Harz mit Calciumhydroxyd und Wasser kocht, wobei Calciumbenzoat in Lösung geht. Wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, so scheidet sich Benzoesäure aus, welche aus siedendem Wasser umkristallisiert wird.

$$\underset{\text{Benzoesäure}}{2\,(C_6H_5 \cdot COOH)} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Calciumbenzoat}}{(C_6H_5 \cdot COO)_2Ca} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Die auf nassem Wege dargestellte Benzoesäure unterscheidet sich von der offizinellen dadurch, daß ihr das Aroma der sublimierten Säure mangelt, daß sie Kaliumpermanganatlösung nicht reduziert, daß sie in Kalilauge gelöst durch Eisenchloridlösung karmesinrot statt rotbraun gefällt wird, und daß sie sich in Ammoniakflüssigkeit klar und farblos statt mit bräunlicher Farbe auflöst.

Aus Pferde- oder Kuhharn läßt sich die Benzoesäure gewinnen, indem man denselben faulen läßt, wobei die in dem Harn enthaltene Hippursäure (Benzoylamidoessigsäure) sich unter Aufnahme von Wasser in Benzoesäure und Glycocoll (Amidoessigsäure) spaltet. Die Benzoesäure wird darauf an Kalk gebunden und das gebildete Calciumbenzoat mit Salzsäure zerlegt.

$$\underset{\text{Hippursäure}}{\begin{matrix} NH \cdot CO - C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5 \cdot COOH} + \underset{\text{Glycocoll}}{\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}}$$

Die aus Harn dargestellte Benzoesäure besitzt einen urinösen Geruch und entwickelt, mit Natronlauge erhitzt, Ammoniak. Gegen Reagentien verhält sie sich wie die auf nassem Wege aus Harz dargestellte Säure.

Benzoesäure aus Phthalsäure. Wird Naphthalin $C_{10}H_8$ durch Salpetersäure oxydiert, so bildet sich Phthalsäure $C_6H_4 \begin{matrix} | COOH \\ | COOH \end{matrix}$. Wird diese mit Calciumhydroxyd gesättigt, so bildet sich phthalsaures Calcium $C_6H_4 \begin{matrix} \| COO \\ | COO \end{matrix} Ca$. Erhitzt man letzteres mit Calciumhydroxyd auf 300° bis 350°, so entsteht ein Gemenge von Calciumbenzoat und Calciumkarbonat. Nachdem man ersteres aus heißem Wasser umkristallisiert hat, wird die Benzoesäure durch Salzsäure gefällt.

$$\underset{\text{Phthalsaures Calcium}}{2\left[C_6H_4 \begin{matrix} | COO \\ | COO \end{matrix} Ca\right]} + \underset{\text{Calcium-hydroxid}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Calcium-karbonat}}{2\,CaCO_3} + \underset{\text{Calciumbenzoat}}{(C_6H_5 \cdot COO)_2Ca}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0019-5 DFG

Die künstliche aus Phthalsäure gewonnene Benzoesäure verhält sich gegen Reagentien wie die auf nassem Wege aus Harz dargestellte Säure.

Benzoesäure aus Toluol. Leitet man in siedendes Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$, längere Zeit Chlor ein, so bildet sich Benzotrichlorid, $C_6H_5 \cdot CCl_3$, und geringe Mengen von gechlorten Benzotrichloriden, welche auch im Benzolkern Chlor enthalten, wie z. B. $C_6H_4Cl \cdot CCl_3$. Wird Benzotrichlorid mit Wasser auf 140° bis 150° erhitzt, so zerfällt es in Benzoesäure und Chlorwasserstoff, während aus den gechlorten Benzotrichloriden gechlorte Benzoesäuren entstehen, die sich von der Benzoesäure durch Kristallisation nicht trennen lassen.

$$\underset{\text{Toluol}}{C_6H_5 \cdot CH_3} + \underset{\text{Chlor}}{6\,Cl} = \underset{\text{Benzotrichlorid}}{C_6H_5 \cdot CCl_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3\,HCl}$$

$$\underset{\text{Benzotrichlorid}}{C_6H_5 \cdot CCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5 \cdot COOH} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3\,HCl}$$

Die aus Toluol gewonnene Benzoesäure ist aus oben angegebenem Grunde chlorhaltig.

Da Penang- und Sumatra-Benzoesäuren stets Zimtsäure enthalten, so verwende man zur Darstellung stets Siambenzoe, die meist zimtsäurefrei ist. Bei der Prüfung auf letztere, die bei der Darstellung beschrieben wurde, bildet sich benzoesaures bzw. zimtsaures Natrium, aus denen durch verdünnte Schwefelsäure die Säuren in Freiheit gesetzt werden. Ist Zimtsäure vorhanden, so wird dieselbe durch den Sauerstoff des Kaliumpermanganats zu Benzaldehyd oxydiert und Kohlendixyd entweicht.

$$\underset{\text{Zimtsäure}}{C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{4\,O} = \underset{\text{Benzoldehyd}}{C_6H_5 \cdot COH}$$
$$+ \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

**Aufbewahrung.** Da die Benzoesäure flüchtig ist und sich am Lichte gelblich bis bräunlich färbt, so muß sie in einem gut verschlossenen Glase vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Die sublimierte Benzoesäure stellt weißliche, später gelbliche bis bräunlichgelbe Blättchen oder nadelförmige Kristalle von seidenartigem Glanze, von benzoeartigem und zugleich brenzlichem, jedoch weder brandigem noch harnartigem Geruch dar. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Äther, Chloroform und fetten Ölen. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

**Prüfung.**

**1.** Versetzt man siedendes Wasser mit überschüssiger Benzoesäure, so schmilzt der Überschuß zu einer gelblichen bis bräunlichen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0020-6 DFG

Flüssigkeit am Boden des Gefäßes. Künstliche Benzoesäure schmilzt nicht.

2. Erhitzt man Benzoesäure in einem Probierrohr, so schmilzt sie zuerst zu einer gelblichen bis bräunlichen Flüssigkeit, dann sublimiert sie vollständig oder es hinterbleibt ein geringer brauner Rückstand. Ein größerer Rückstand würde mineralische Stoffe, ein starker brauner Rückstand Zucker oder Hippursäure anzeigen.

3. Man versetze 0,2 g Benzoesäure mit 20 ccm Wasser und 1 ccm Normalkalilauge, lasse 15 Minuten unter häufigem Umschütteln stehen, filtriere und füge dem Filtrate einen Tropfen Eisenchloridlösung zu. Es entsteht eine rotbraune Fällung von Ferribenzoat. Bei künstlicher und Harnbenzoesäure ist der Niederschlag karmoisinfarben.

4. Man erwärme eine Mischung von 1 g Benzoesäure, 1 g Kaliumpermanganat und 10 g Wasser in einem lose verschlossenen Probierrohre einige Zeit auf 50° bis 60° und kühle dann ab. Beim Öffnen des Probierrohres darf kein Geruch nach Bittermandelöl auftreten, herrührend von Zimtsäure (siehe bei der Darstellung von Benzoesäure aus Penang- und Sumatra-Benzoe).

5. Wird 0,1 g Benzoesäure in 1 ccm Ammoniakflüssigkeit gelöst, so entsteht eine gelbe bis bräunliche Lösung von Ammoniakbenzoat, da brenzliche Stoffe vorhanden. Künstliche oder Harnbenzoesäure löst sich klar und farblos. Versetzt man diese Lösung mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich Benzoesäure wieder aus. Wird die Mischung mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so muß sie sich innerhalb 4 Stunden vollständig entfärben, weil sie oxydierbare riechende Bestandteile des Harzes enthält. Bei künstlicher Benzoesäure findet keine Entfärbung statt.

6. Werden 0,2 g Benzoesäure mit 0,3 g Calciumkarbonat und einigen Tropfen Wasser vermischt, das Gemisch nach dem Trocknen geglüht, und der Rückstand in Salpetersäure gelöst, so darf die mit Wasser auf 10 ccm verdünnte Lösung durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden. Wurde Benzoesäure aus Toluol dargestellt (siehe vorne), so enthält sie gechlorte Benzoesäuren, die beim Glühen das Chlor an das Calcium abgeben. Wird dann die salpetersaure Lösung des Glührückstandes mit Silbernitratlösung versetzt, so erhält man eine weiße Fällung von Silberchlorid.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0021-2 DFG

## Acidum boricum.

*Acidum boracicum. Borsäure.*

$$BO_3H_3 = B(OH)_3.$$

Molekulargewicht = 62,0.

**Darstellung.** 100 g Borax löse man in 300 g kochend heißem Wasser, filtriere heiß und versetze das Filtrat noch warm mit 75 g eisenfreier, 56 proz. Salpetersäure (1,35 spezifisches Gewicht) unter Umrühren. Nachdem man einen Tag an einem kühlen Orte stehen gelassen, sammle man die ausgeschiedenen Kristalle auf einem leinenen Kolatorium, presse aus und löse die Kristalle nochmals in 200 g kochend heißem Wasser, worauf man kristallisieren läßt. Die Kristalle sammle man auf einem lose verstopften Trichter, lasse die Mutterlauge gut abtropfen, drücke die Kristalle etwas zusammen, wasche mit Wasser nach und trockne, auf Papier ausgebreitet, bei gelinder Wärme.

Die Ausbeute beträgt gegen 60 g.

**Vorgang.** Der Borax stellt das Natriumsalz der Pyroborsäure (Tetraborsäure), $H_2B_4O_7$, dar. Er kristallisiert mit 10 Molekülen Kristallwasser und besitzt daher die Formel $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$. Wird eine heiß gesättigte Lösung von Borax mit Salpetersäure versetzt, so scheidet sich Orthoborsäure, $B(OH)_3$, aus und Natriumnitrat ist in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Natriumpyroborat}\\382{,}2}}{Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\2\,.\,63{,}02}}{2\,H\,NO_3} = \underset{\substack{\text{Orthoborsäure}\\4\,.\,62{,}00}}{4\,B\,(OH)_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{nitrat}}}{2\,Na\,NO_3} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O}$$

**Eigenschaften.** Die Orthoborsäure stellt farblose, glänzende, schuppenförmige, fettig anzufühlende Kristalle dar, welche sich in 25 Teilen kaltem, schneller in 3 Teilen siedendem Wasser und in etwa 25 Teilen Weingeist von 15° auch in Glycerin lösen; beim Erhitzen bläht sie sich auf, schmilzt und erstarrt beim Erkalten zu einer glasartigen Masse.

Beim Erhitzen auf ungefähr 70° verwandelt sich die Orthoborsäure unter Abgabe von Wasser in die pulverförmige Metaborsäure; bei 140° bis 160° schmilzt sie unter Bildung von Pyroborsäure (Tetraborsäure), indem 4 Moleküle Orthoborsäure 5 Moleküle Wasser abgeben. Beim Glühen geht die Meta- und die Pyroborsäure unter Abgabe von sämtlichem Wasser in Borsäureanhydrid über.

$$\underset{\text{Orthoborsäure}}{B(OH)_3} = \underset{\text{Metaborsäure}}{HBO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Orthoborsäure}}{4\,B(OH)_3} = \underset{\text{Pyroborsäure}}{H_2B_4O_7} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O}$$

$$\underset{\text{Pyroborsäure}}{H_2B_4O_7} = \underset{\text{Borsäureanhydrid}}{2\,B_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0022-7 DFG

Versetzt man die Lösung der Borsäure (1 + 94) mit einigen Tropfen Salzsäure und taucht Kurkumapapier ein, so wird letzteres beim Eintrocknen braunrot; die Färbung geht beim Besprengen mit Ammoniakflüssigkeit in Grünschwarz über.

Eine Lösung von Borsäure in Weingeist verbrennt beim Anzünden mit grüngesäumter Flamme. Diese Grünfärbung der Flamme beruht auf der Bildung von Borsäureäthyläther.

$$\underset{\text{Orthoborsäure}}{B(OH)_3} + \underset{\text{Äthylalkohol}}{3\,(C_2H_5 \cdot OH)} = \underset{\text{Borsäureätyläther}}{B(O \cdot C_2H_5)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

**Prüfung.**

1. Man löse 2 g Borsäure in 98 g Wasser und versetze je 10 ccm der Lösung

a) mit Schwefelwasserstoffwasser (Schwermetalle, wie Kupfer, Blei, dunkle Fällung als Sulfide);

b) mit Baryumnitratlösung (Sulfate durch weiße Fällung von Baryumsulfat);

c) mit Silbernitrat (Chloride weiße Fällung von Silberchlorid);

d) mit Ammoniumoxalatlösung (Calciumsalze weiße Fällung als Calciumoxalat);

e) mit Ammoniakflüssigkeit und Natriumphosphatlösung (Magnesiumsalze als weiße Fällung von Ammonium-Magnesiumphosphat);

$$\underset{\text{Magnesiumnitrat}}{Mg(NO_3)_3} + \underset{\text{Natriumphosphat}}{Na_2HPO_4} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$
$$= \underset{\text{Ammonium-Magnesiumphosphat}}{Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\,H_2O} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{2\,NaNO_3}$$

In keinem dieser Fälle darf eine Veränderung entstehen.

2. 50 ccm obiger Lösung versetze man mit einigen Tropfen Salzsäure und mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; es darf nicht sofort Bläuung eintreten. Es würde dies einen zu großen Gehalt an Eisen anzeigen, indem sich Ferriferrocyanid (Berlinerblau) bildet.

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{4\,FeCl_3} + \underset{\text{Kaliumferrocyanür}}{3\,K_4(FeCy_6)} = \underset{\text{Ferriferrocyanür}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{12\,KCl}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des kristallisierten Borax = 382,2.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,02.

Molekulargewicht der Borsäure = 62,00.

1. Wieviel 56 proz. Salpetersäure braucht man zur Zersetzung von 100 g Borax?

1 Molekül Borax braucht 2 Moleküle Salpetersäue zur Zersetzung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0023-3 DFG

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O \quad 2\,HNO_3$$
$$382{,}2 \quad : \quad 126{,}04 = 100 : x$$
$$x = 42{,}4\text{ g } HNO_3$$

Diese Menge entspricht

$$\frac{42{,}4 \times 100}{56} = 75{,}7\text{ g } 56\text{proz. Salpetersäure.}$$

2. Wieviel Borsäure erhält man von 100 g Borax? 1 Molekül Borax entspricht 4 Molekülen Borsäure.

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O \quad 4\,B(OH)_3$$
$$382{,}2 \quad : \quad 248 = 100 : x$$
$$x = 64{,}9\text{ g } B(OH)_3.$$

## Acidum chromicum.

*Chromsäure.*

**$CrO_3$.**

Molekulargewicht = 100,0.

**Darstellung.** Man gieße 300 g konzentrierte Schwefelsäure in langsamen Strome unter Umrühren in 170 g Wasser, füge 100 g gepulvertes Kaliumdichromat zu und erwärme, bis letzteres sich aufgelöst hat, worauf man 12 Stunden an einem kühlen Orte stehen läßt. Es scheiden sich Kristalle von saurem Kaliumsulfat aus, von denen man die Mutterlauge abgießt. Letztere erwärme man auf 80° bis 90° und setze unter Umrühren langsam und vorsichtig 90 g konzentrierte Schwefelsäure zu und hierauf so viel Wasser, daß sich die ausgeschiedene Chromsäure gerade wieder löst. Man lasse nun 12 Stunden an einem kühlen Orte stehen, gieße die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Kristallen ab und dampfe die Flüssigkeit zur weiteren Kristallisation ein. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, der mit Glaswolle lose verschlossen ist, bedecke den Trichter mit einer Glasplatte und lasse die Flüssigkeit gut abtropfen, worauf man die Kristalle auf eine poröse Tonplatte oder auf einen reinen Dachziegel ausbreitet, um sie von der noch anhängenden Flüssigkeit zu befreien. Über die Tonplatte oder den Dachziegel stürze man eine Glasglocke, damit die Kristalle aus der Luft keine Feuchtigkeit anziehen können.

Nachdem die Kristalle möglichst trocken geworden, bringe man sie wiederum auf einen Trichter und wasche sie mit wenig konzentrierter Salpetersäure, die aber keine Untersalpetersäure enthalten darf, ab. Zur Verjagung der Salpetersäure erhitze man die Kristalle in einer Porzellanschale auf 60° bis 80°.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0024-9 DFG

Sollten die Kristalle noch Schwefelsäure enthalten, so löse man sie in 3 Teilen Wasser und setze etwas Baryumchromat zu, worauf man durch Glaswolle filtriert und die Flüssigkeit durch Eindampfen zur Kristallisation bringt. Die Kristalle trockne man auf einer porösen Tonplatte ausgebreitet, über welche eine Glasglocke gestürzt ist.

**Vorgang.** Wird eine Lösung von Kaliumdichromat mit einem großen Überschusse von konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so geht Chromsäure in Lösung und saures Kaliumsulfat kristallisiert beim Erkalten heraus.

$$\underset{\text{Kaliumdichromat}}{K_2Cr_2O_7} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} = \underset{\text{Chromsäure}}{2\,CrO_3} + \underset{\text{Saures Kalium-sulfat}}{2\,KHSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Der Zusatz von weiterer Schwefelsäure wirkt wasserentziehend und die Chromsäure scheidet sich aus.

Um die der Chromsäure stark anhaftende Schwefelsäure zu entfernen, wäscht man die getrockneten Kristalle mit etwas Salpetersäure ab. Die Salpetersäure muß frei sein von Untersalpetersäure, da sonst die Chromsäure oxydierend wirkt und selbst zu Chromoxyd reduziert wird. Um die Schwefelsäure völlig zu entfernen, setzt man der Lösung Baryumchromat zu; es scheidet sich Baryumsulfat aus und Chromsäure geht in Lösung.

$$\underset{\text{Baryumchromat}}{BaCrO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Baryumsulfat}}{BaSO_4} + \underset{\text{Chromsäure}}{CrO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

**Eigenschaften.** Der Zusammensetzung entsprechend ist das Präparat streng genommen nicht als „Chromsäure" zu bezeichnen, sondern als Chromsäureanhydrid oder Chromtrioxyd. Diesem Anhydrid entsprechen zwei Säuren, die jedoch nur in ihren Salzen bekannt sind, das Chromsäurehydrat $H_2CrO_4$ (Chromate) und die Pyro- oder Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$ (Dichromate).

Da das Chromsäureanhydrid das Bestreben hat, die Hälfte seines Sauerstoffes abzugeben, um in Chromoxyd überzugehen, ist es ein sehr energisches Oxydationsmittel.

**Eigenschaften.** Das Chromtrioxyd stellt braunrote, stahlglänzende, an der Luft zerfließliche, in Wasser leicht lösliche Kristalle dar. Die Lösung (1 + 9) ist gelbrot und entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor unter Bildung von Chromchlorid

$$\underset{\text{Chromsäure}}{2\,CrO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{12\,HCl} = \underset{\text{Chromchlorid}}{Cr_2Cl_6} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl_2}$$

**Prüfung.**

**1.** Die wässerige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Chromsäure (1 + 99) soll durch Baryumnitratlösung nicht verändert

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0025-5 DFG

werden. Der Zusatz von Salzsäure bezweckt die Ausscheidung von Baryumchromat zu verhindern. Ist Schwefelsäure zugegen, so scheidet sich Baryumsulfat aus.

**2.** Wird 1 g Chromsäure geglüht, so entweicht Sauerstoff und Chromoxyd bleibt zurück.

$$\underset{\text{Chromsäure}}{2\,CrO_3} = \underset{\text{Chromoxyd}}{Cr_2O_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O}$$

Wird der Rückstand mit Wasser ausgezogen, und das Filtrat verdampft, so darf höchstens 0,005 g Rückstand bleiben, widrigenfalls Alkalisalze zugegen wären.

**Aufbewahrung.** Die Chromsäure muß in mit Glasstopfen verschlossenen Glasflaschen vorsichtig aufbewahrt werden.

## Acidum formicicum.

*Acidum formylicum. Ameisensäure. Formylsäure.*

$$\mathbf{CH_2O_2 + xH_2O = H - COOH + xH_2O.}$$

Molekulargewicht = 46,02.

**Darstellung.** 75 g Glyzerin und 75 g zerriebene kristallisierte Oxalsäure bringe man in eine ca. 300 ccm fassende tubulierte Retorte, verbinde dieselbe mit einem Liebigschen Kühler und setze sie in ein Sandbad, das man langsam erwärmt (s. Fig. 3, S. 4). Bei 75° beginnt Entwickelung von Kohlendioxyd und bei 90° destilliert Ameisensäure über. Sobald die Kohlendioxydentwickelung nachgelassen, bringe man durch den Tubulus der Retorte wiederum 75 g zerriebene, kristallisierte Oxalsäure in die Retorte, worauf man wiederum erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung nachläßt. Man kann nun wiederum Oxalsäure in die Retorte bringen, oder man mäßige das Erhitzen, damit sich keine Zersetzungsprodukte wie Akrolein und Allylalkohol bilden, welche das Destillat verunreinigen. Es kann nochmals Oxalsäure zugesetzt werden, weil eine geringe Menge von Glyzerin eine größere Menge von Oxalsäure in Ameisensäure verwandeln kann. Da das Destillat meist etwas Oxalsäure enthält, welche das Kohlendioxyd in die Vorlage herübergerissen hat, so rektifiziere man das Destillat. Dasselbe wird 50 bis 54 % Ameisensäure enthalten und ist mit Wasser auf das spezifische Gewicht von 1,061 bis 1,064 zu bringen.

**Vorgang** Unter der Einwirkung des Glyzerins spaltet sich die Oxalsäure in Kohlendioxyd, welches entweicht, und Ameisensäure (a), die mit dem vorhandenen Glyzerin sich zu Ameisensäure-Glyzerinester (Glyzerinmonoformiat) verbindet (b).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0026-1 DFG

$$\text{a)}\quad \underset{\substack{\text{Oxalsäure}\\ 126{,}04}}{C_2H_2O_4 \cdot 2\,H_2O} = \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\substack{\text{Ameisensäure}\\ 46{,}02}}{H \cdot COOH} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

$$\text{b)}\quad \underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Ameisensäure}}{3\,(H \cdot COOH)} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\substack{\text{Ameisensäure-}\\ \text{glyzerinester}}}{C_3H_5 \begin{cases} (OH)_2 \\ HCOO \end{cases}}$$

Das gebildete Wasser zersetzt den Ameisensäureglyzerinester sofort wieder in Ameisensäure, die überdestilliert, und Glyzerin, das nun neue Mengen Oxalsäure zersetzen kann.

$$\underset{\substack{\text{Ameisensäure-}\\ \text{glyzerinäther}}}{C_3H_5 \begin{cases} (OH)_2 \\ HCOO \end{cases}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Ameisensäure}}{H \cdot COOH} + \underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3}$$

Dieser kontinuierliche Prozeß schreitet solange fort, bis das Glyzerin durch das entstandene Wasser zu sehr verdünnt worden ist.

Wird der Rückstand, wenn keine freie Oxalsäure mehr zugegen ist, stärker erhitzt, so zerfällt der Ameisensäure-Glyzerinäther in Kohlendioxyd, Wasser und Allylalkohol; auch kann das Glyzerin in Wasser und Akrolein gespalten werden.

$$\underset{\substack{\text{Ameisensäure-}\\ \text{Glyzerinester}}}{C_3H_5 \begin{cases} (OH)_2 \\ HCO_2 \end{cases}} = \underset{\text{Allylalkohol}}{C_3H_5 \cdot OH} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3} = \underset{\text{Akroleiu}}{C_3H_4O} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

150 g kristallisierte Oxalsäure liefern ca. 200 g 25 proz. Ameisensäure.

**Eigenschaften.** Die Ameisensäure ist eine einbasische Säure, weil sie nur eine Carboxylgruppe enthält, nämlich H — COOH. Dieser Formel entsprechend heißt sie auch Hydrokarbonsäure.

Die verdünnte Ameisensäure stellt eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit dar, welche stechend, nicht brenzlich riecht und stark sauer schmeckt. Sie ist in jedem Verhältnis in Wasser und Weingeist löslich.

100 Teile enthalten 24 bis 25 Teile Ameisensäure. Spezifisches Gewicht: 1,061 bis 1,064.

Mit Bleiessig vermischt bildet sich ein weißer Niederschlag von schwerlöslichem Bleiformiat $Pb(COOH)_2$. Wird die wässerige Lösung von Ameisensäure (1 + 5) mit gelbem Quecksilberoxyd gesättigt, so entsteht eine klare Lösung von Mercuriformiat $Hg(COOH)_2$, welches sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlendioxyd in weißes Mercuroformiat $Hg_2(COOH)_2$ ver-



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0027-7

wandelt. Bei stärkerem Erhitzen scheidet sich graues, pulveriges Quecksilber unter Kohlensäureentwicklung ab (Identität).

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H \cdot COOH} + \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} = \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Quecksilber}}{Hg}$$

**Prüfung.**

**1.** Ameisensäure soll nach dem Neutralisieren mit Kalilauge, wobei sich Kaliumformiat bildet, nicht stechend oder brenzlich riechen. Letzteres würde Allylalkohol, Akrolein (siehe beim Vorgang) oder empyreumatische Stoffe anzeigen.

**2.** Man mische 8 g Ameisensäure mit 40 g Wasser.

20 ccm versetze man mit einigen Tropfen Salpetersäure und versetze je 10 ccm

a) mit Baryumnitratlösung;

b) mit Silbernitratlösung.

Es darf keine Veränderung entstehen. Im ersteren Falle würde Schwefelsäure eine weiße Fällung von Baryumsulfat, im zweiten Salzsäure eine weiße Fällung von Silberchlorid erzeugen.

Man neutralisiere 20 ccm annähernd mit Ammoniakflüssigkeit und versetze je 10 ccm

a) mit Calciumchloridlösung; es darf keine Veränderung entstehen; Oxalsäure würde einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat erzeugen;

b) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Fällung entstehen, widrigenfalls Schwermetallsalze als Sulfide gefällt werden.

**3.** Man vermische 1 ccm Ameisensäure mit 5 ccm Wasser und erhitze mit 1,5 g gelbem Quecksilberoxyd solange im Wasserbade, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, worauf man filtriere. Das Filtrat darf Lackmuspapier nicht röten.

Beim Erhitzen von Ameisensäure mit Quecksilberoxyd wird letzteres zu metallischem Quecksilber reduziert unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

Formel siehe bei den Eigenschaften. War Essigsäure zugegen, so bildet sich Mercuriacetat, das sich beim Erhitzen nicht zersetzt und sauer reagiert.

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Essigsäure}}{2\,(CH_3 \cdot COOH)} = \underset{\text{Mercuriacetat}}{Hg(CH_3 \cdot COO)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

**4.** Zum Neutralisieren von 5 ccm Ameisensäure müssen 27,6 bis 28,9 ccm Normalkalilösung erforderlich sein. Als Indikator verwendet man Phenolphthaleinlösung.

$$\underset{\substack{\text{Ameisensäure}\\46{,}02}}{H \cdot COOH} + \underset{\substack{\text{Kaliumhydroxyd}\\56{,}11}}{KOH} = \underset{\text{Kaliumformiat}}{H \cdot COOK} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0028-3 DFG

1 Molekül Kaliumhydroxyd sättigt 1 Molekül Ameisensäure.
1 ccm Normalkalilauge enthält 0,05611 g Kaliumhydroxyd.
1 ccm Normalkalilauge sättigt 0,04602 g Ameisensäure.
27,6 bis 28,9 ccm Normalkalilauge sättigen 27,6 bis 28,9 $\times$ 0,04602 = 1,27 bis 1,29 g Ameisensäure.

Diese Menge soll in 5 ccm Ameisensäure enthalten sein, welche unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichtes 5 $\times$ 1,061 bis 1,064 = 5,3 bis 5,32 g wiegen.

In 100 g sollen demnach enthalten sein:

$$\frac{1{,}27 \text{ bis } 1{,}329 \cdot 100}{5{,}3 \text{ bis } 5{,}32} = 24 \text{ bis } 25 \text{ g reine Ameisensäure.}$$

**Stöchiometrische Berechnung.**

Molekulargewicht der Oxalsäure = 126,04.
Molekulargewicht der Ameisensäure = 46,02.

Wie viel 25 proz. Ameisensäure erhält man von 150 g Oxalsäure.

1 Molekül Oxalsäure entspricht 1 Molekül Ameisensäure.

$$C_2H_2O_4 \cdot 2\,H_2O \quad H \cdot COOH$$
$$126{,}04 \quad : \quad 46{,}02 = 150 : x$$
$$x = 54{,}7 \text{ g } H \cdot COOH.$$

Diese Menge Ameisensäure entspricht 25 proz. Säure:

$$4 \times 54{,}7 = 218{,}8 \text{ g.}$$

## Acidum hydrochloricum.

*Acidum muriaticum. Chlorwasserstoffsäure. Salzsäure.*

**$HCl + x\,H_2O$.**

Molekulargewicht 36,47.

**Darstellung.** Einen Kolben von ca. 3 Liter Inhalt fülle man etwa zur Hälfte mit einer gewogenen Menge grob kristallisiertem, trockenem, weißem Kochsalz, welches frei von Bromiden und Jodiden, von Arsen und Eisen ist. Den Kolben setze man auf ein Sandbad und verschließe ihn mit einem paraffinierten Korke, durch welchen 2 Öffnungen hindurchgehen. In die eine stecke man eine Weltersche Sicherheitsröhre, in die andere eine nicht zu dünne, rechtwinklig gebogene Glasröhre. Letztere verbinde man mittels einer Kautschukröhre mit einer ebenfalls rechtwinklig gebogenen Glasröhre, welche in einer kleinen, wenig Wasser enthaltenden Waschflasche unter Wasser mündet. Aus dieser führt eine Glasröhre zu dem Absorptionsgefäße, welches zu ¾ seines



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0029-1 DFG

Rauminhaltes mit Wasser gefüllt ist (auf 10 Teile verwendetes Kochsalz 12 Teile Wasser). Das Absorptionsgefäß stelle man in ein anderes Gefäß, in welchem sich zur Abkühlung kaltes Wasser befindet. Die Einleitungsröhre darf nur etwa 1 cm tief in das absorbierende Wasser eintauchen. Da die Flüssigkeitsmenge sich

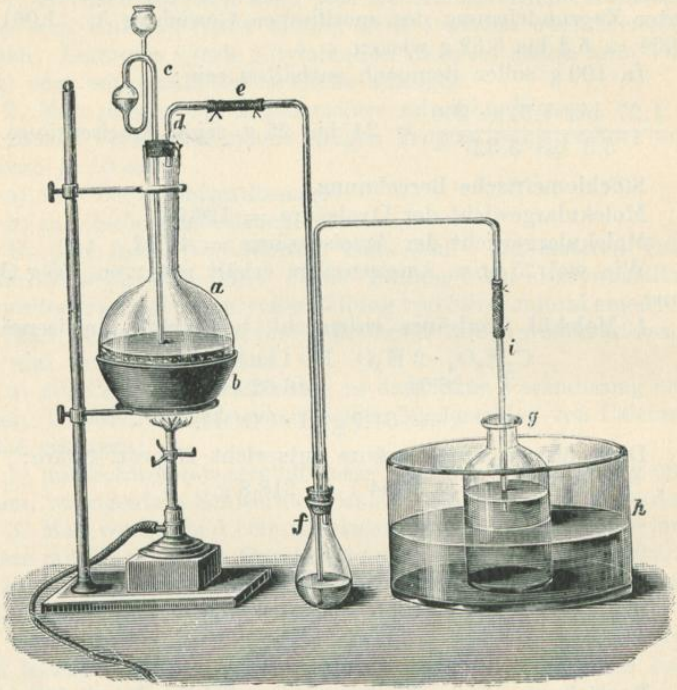



Fig. 5.

durch Absorption des Gases vermehrt, so muß das Gefäß von Zeit zu Zeit tiefer gestellt werden, damit die Einleitungsröhre stets in gleicher Tiefe eintaucht.

Ist alles so vorbereitet, so gieße man durch die Weltersche Sicherheitsröhre auf 10 Teile Kochsalz in kleinen Portionen ein erkaltetes Gemisch von 18 Teilen Schwefelsäure von 1,83 spez. Gewicht und 4 Teilen Wasser. Die Schwefelsäure muß von Arsen und von Stickstoffverbindungen frei sein. So oft eine Portion Schwefelsäure zum Kochsalz kommt, findet eine lebhafte Ent-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0030-1 DFG

wicklung von Chlorwasserstoffgas unter Aufschäumen statt, und es ist deshalb stets nur eine kleine Menge Schwefelsäure auf einmal einzugießen, da sonst Übersteigen stattfindet. Ist alle Säure eingetragen und findet nur mehr wenig Gasentwicklung statt, so erwärme man das Sandbad gelinde, so daß eine ruhige und gleichmäßige Gasentwickelung stattfindet. Erwärmt sich die Absorptionsflüssigkeit, so ist für gute Abkühlung Sorge zu tragen. Findet kein Schäumen mehr statt, so erwärme man stärker, bis der Inhalt des Kolbens völlig flüssig geworden ist und unterbreche die Operation durch Aufheben der Kautschukverbindung zwischen Waschflasche und Absorptionsgefäß, wenn sich nur mehr unregelmäßig Gasblasen zeigen, das Waschwasser sehr warm geworden und die Glasröhren sich stark erhitzen.

Man lasse hierauf den Kolben etwas abkühlen und gieße in denselben vorsichtig warmes Wasser, damit der Inhalt des Kolbens nicht zu einer Masse erstarrt, wodurch ein Zerspringen des Kolbens veranlaßt würde. Um die in der Vorlage befindliche Salzsäure auf 25 % Chlorwasserstoffgehalt einzustellen, bestimme man das spezifische Gewicht derselben, ermittle aus einer Tabelle den Prozentgehalt an Chlorwasserstoff und hierauf das Gesamtgewicht der Säure. Durch Berechnung nachfolgender Gleichung erfährt man, wieviel die Säure wiegen müßte, wenn sie 25 % Chlorwasserstoff enthielte: 25 % verhalten sich zu dem Prozentgehalt der zu verdünnenden Säure, z. B. 28, wie das Gesamtgewicht der Säure, z. B. 800 g zu x.

$$25 : 28 = 800 : x$$
$$x = 896 \text{ g.}$$

Es ist daher die Säure mit 96 g Wasser zu verdünnen.

**Vorgang.** Wird 1 Molekül Kochsalz (Natriumchlorid) mit 1 Molekül Schwefelsäure zusammengebracht, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und saures Natriumsulfat ist im Rückstand.

$$\underset{\substack{\text{Natriumchlorid}\\58{,}46}}{NaCl} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\98{,}09}}{H_2SO_4} = \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\36{,}47}}{HCl} + \underset{\substack{\text{Saures}\\\text{Natriumsulfat}}}{NaHSO_4}$$

Verwendet man auf 2 Moleküle Natriumchlorid nur 1 Molekül Schwefelsäure, so findet ebenfalls vollständige Zersetzung des Natriumchlorids statt und zwar unter Bildung von neutralem Natriumsulfat, doch geschieht dieses erst bei viel höherer Temperatur, so daß die Glasgefäße in der Regel zerspringen.

**Eigenschaften.** Die Salzsäure stellt eine klare, farblose, stechend riechende, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit dar. 100 Teile enthalten 24,8 bis 25 Teile Chlorwasserstoff. Spezifisches Gewicht:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0031-7 DFG

1,126—1,127. Auf Zusatz von Silbernitratlösung entsteht ein weißer, käsiger, in Ammoniakflüssigkeit löslicher Niederschlag von Silberchlorid. Beim Erwärmen mit Braunstein entwickelt sich Chlor (siehe Darstellung von Aqua chlorata).

**Prüfung.**

**1.** Eine Mischung von 1 ccm Salzsäure und 3 ccm Zinnchlorürlösung soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen. — Bei Gegenwart einer Arsenverbindung wird metallisches Arsen ausgeschieden unter Bildung von Zinnchlorid.

**2.** Man verdünne 6 ccm Salzsäure mit 30 ccm Wasser und neutralisiere annähernd mit Ammoniakflüssigkeit, wobei sich Ammoniumchlorid bildet. Diese Flüssigkeit soll weder durch Schwefelwasserstoffwasser (a) noch innerhalb 5 Minuten durch Baryumnitratlösung (b) verändert werden.

ad a) Metalle, wie Kupfer, Blei, Zinn, geben eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

ad b) Schwefelsäure gibt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

**2.** Man versetze die wässerige Lösung (1 + 5) mit Jodzinkstärkelösung; es darf keine Bläuung entstehen. Freies Chlor würde aus Jodzink Jod in Freiheit setzen und dieses mit der Stärke zur blauen Jodstärke verbinden.

**3.** Wird die wässerige Lösung der Salzsäure mit Jodlösung bis zur gelben Färbung versetzt, so darf Baryumnitratlösung innerhalb 5 Minuten keine Trübung erzeugen. Bei Gegenwart von schwefliger Säure wird diese durch Jod mit Hilfe von Wasser zu Schwefelsäure oxydiert und letztere durch Baryumnitratlösung wie oben gefällt.

$$\underset{\text{Schweflige Säure}}{H_2SO_3} + \underset{\text{Jod}}{J_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{2\,HJ}$$

**4.** 10 ccm der mit Wasser verdünnten Salzsäure (3 + 7) sollen nach Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. — Ferrichlorid gibt eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

Formel siehe bei Acidum boricum.

**5.** Zum Neutralisieren eines Gemisches von 5 ccm Salzsäure und 25 ccm Wasser sollen 38,3 ccm bis 38,9 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein. Es bildet sich Kaliumchlorid.

$$\underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\ 36,47}}{HCl} + \underset{\substack{\text{Kaliumhydroxyd}\\ 56,11}}{KOH} = \underset{\text{Kaliumchlorid}}{KCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0032-3 DFG

1 ccm Normal-Kalilauge enthält 0,056 g Kaliumhydroxyd.
1 ccm Normal-Kalilauge sättigt 0,03647 g Chlorwasserstoff
38,3—38,9 ccm Normal-Kalilauge sättigen

$$38{,}3 \times 0{,}03647 = 1{,}3968 \text{ g Chlorwasserstoff}$$
$$38{,}9 \times 0{,}03647 = 1{,}4186 \text{ g} \quad ,,$$

Diese Menge soll in 5 ccm Salzsäure enthalten sein, welche unter Zugrundelegung des spez. Gewichtes $5 \times 1{,}126$ bis $1{,}127 = 5{,}63$ g bis 5,635 g wiegen.

In 100 g Salzsäure sind demnach enthalten

$$\frac{1{,}3968 \text{ bis } 1{,}4186 \cdot 100}{5{,}63 \text{ bis } 5{,}635} = 24{,}8 \text{ bis } 25{,}2 \text{ g Chlorwasserstoff.}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Natriumchorids = 58,46.
Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,09.
Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,47.

1. Wieviel 98 proz. Schwefelsäure verwendet man zur Zersetzung von 500 g Natriumchlorid?

1 Molekül Natriumchlorid braucht 1 Molekül Schwefelsäure.

$$\begin{array}{l} NaCl \quad H_2SO_4 \\ 58{,}46 : 98{,}09 = 500 : x \\ x = 838{,}94 \text{ g } H_2SO_4. \end{array}$$

Diese Menge Schwefelsäure entspricht:

$$98 : 100 = 838{,}94 : x$$
$$x = 857 \text{ g } 98 \text{ proz. Schwefelsäure.}$$

2. Wieviel 25 proz. Chlorwasserstoffsäure erhält man von 500 g Natriumchlorid?

1 Molekül Natriumchlorid entspricht 1 Molekül Chlorwasserstoff.

$$\begin{array}{l} NaCl \quad HCl \qquad NaCl \\ 58{,}46 : 36{,}47 = 500 : x \\ x = 312 \text{ g } HCl. \end{array}$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht $312 \times 4 = 1248$ g 25 proz. Säure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0033-9 DFG

## Acidum lacticum.

*Gärungsmilchsäure. Milchsäure. α-Oxypropionsäure.*

**Annähernd 75 % Milchsäure $C_3H_6O_3 = CH_3 — CH(OH) — COOH$ und 15 % Milchsäureanhydrid, berechnet auf Milchsäure.**

Molekulargewicht = 90,05.

**Darstellung.** 1 kg Rohrzucker und 5 g Weinsäure löse man in 5½ Liter warmem Wasser auf und lasse die Lösung 2 Tage an einem warmen Orte stehen. Sodann rühre man 30 g faulen Käse und 400 g Zinkoxyd mit 1⅓ Liter saurer Milch zusammen, bringe das Gemisch in die Zuckerlösung und lasse das Ganze 8 bis 10 Tage bei 25° bis 35° stehen, indem man von Zeit zu Zeit umrührt. Nach dieser Zeit wird sich die anfangs dünnflüssige Masse in einen dicken Brei von Zinklaktat und etwas Mannit verwandelt haben. Man erhitze nun zum Sieden, um das Zinklaktat in Lösung zu bringen, filtriere noch heiß und dampfe das Filtrat zur Kristallisation ein. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, löse sie nochmals in 8 Teilen Wasser unter Erwärmen, filtriere heiß und lasse wiederum kristallisieren. Die Kristalle wasche man auf einem Trichter mit etwas verdünntem Weingeist aus.

Nachdem man die Kristalle in 40 bis 50 Teilen Wasser unter Erwärmen gelöst hat, leite man in die Lösung gewaschenes Schwefelwasserstoffgas solange ein, bis dieselbe damit gesättigt ist. Man lasse dann absetzen, filtriere den Niederschlag ab und dampfe die wässerige Lösung bis zur Sirupkonsistenz vorsichtig ab. Den Sirup löse man nach dem Erkalten in Äther, entferne letzteren durch Destillation und verdampfe die rückständige Flüssigkeit im Wasserbade so weit ein, daß sie ein spezifisches Gewicht von 1,21 bis 1,22 besitze.

**Vorgang.** Wird Rohrzuckerlösung mit Weinsäure längere Zeit stehen gelassen, so verwandelt sich der Rohrzucker in eine direkt gärungsfähige Zuckerart, in Invertzucker, die ein Gemenge von Dextrose und Lävulose darstellt.

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Invertzucker}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Um die Lösung des Invertzuckers in Milchsäuregärung zu versetzen, muß ein Milchsäureferment, welches die Spaltung des Zuckers veranlaßt, vorhanden sein. Als Ferment wirkt neben anderen Bazillen hauptsächlich der Bacillus acidi lactici, der sich in saurer Milch und im faulen Käse findet. Ferner müssen Eiweißkörper zugegen sein, welche zur Entwicklung des Ferments dienen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0034-5 DFG

und in der Milch enthalten sind; auch muß eine bestimmte Temperatur, am besten 25° bis 35°, herrschen, und muß die sich bildende Milchsäure alsbald neutralisiert werden, weil freie Milchsäure die Gärung unterbricht. Eine niedrigere Temperatur als 25° würde die Bildung von Alkohol, Essigsäure und Propionsäure veranlassen, eine höhere Temperatur als 35° die gebildete Milchsäure in Buttersäure (Buttersäuregärung) verwandeln. Setzt man daher der Lösung des Invertzuckers saure Milch, faulen Käse und Zinkoxyd zu, so verwandelt sich der Invertzucker in Milchsäure unter Bildung einer kleinen Menge Mannit und die Milchsäure wird durch das Zinkoxyd neutralisiert unter Bildung von Zinklaktat.

$$\underset{\text{Invertzucker}}{(2\,C_6H_{12}O_6)} = \underset{\text{Milchsäure}}{4\,C_3H_6O_3}$$

$$\underset{\text{Milchsäure}}{2\,C_3H_6O_3} + \underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} = \underset{\text{Zinklaktat}}{Zn(C_3H_5O_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Leitet man in die Lösung von Zinklaktat Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich weißes Zinksulfid aus und Milchsäure geht in Lösung.

$$\underset{\text{Zinklaktat}}{Zn(C_3H_5O_3)_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Zinksulfid}}{ZnS} + \underset{\text{Milchsäure}}{2\,C_3H_6O_3}$$

Da die zum Sirupe eingedampfte Milchsäure meistens etwas Mannit und Zinklaktat enthält, löst man den Sirup in Äther, in welchem diese Stoffe unlöslich sind. Man verdampft nun bis zum spez. Gewicht 1,21 bis 1,22, was einer 75proz. Säure entspricht, da die wasserfreie Milchsäure ohne Zersetzung nicht hergestellt werden kann. Beim Eindampfen verwandelt sich ein Teil Milchsäure in Milchsäureanhydrid.

$$\underset{\text{Milchsäure}}{2\,C_3H_6O_3} = \underset{\text{Milchsäurehydrid}}{C_6H_8O_4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

**Eigenschaften.** Man unterscheidet 2 Isomerien der Milchsäure, die sich von der Propionsäure, $CH_3—CH_2—COOH$ dadurch ableiten, daß ein außerhalb der Carboxylgruppe stehendes H-Atom durch eine OH-Gruppe ersetzt ist. Man bezeichnet sie deshalb als Oxypropionsäure. Findet die Substituierung in der $CH_2$-Gruppe der Propionsäure statt, so erhält man die α-Oxypropionsäure oder Äthylidenmilchsäure:

$$CH_3 — CH(OH) — COOH.$$

Findet die Substituierung in der $CH_3$-Gruppe statt, so bildet sich die β-Oxypropionsäure oder Äthylen-Milchsäure:

$$CH_2(OH) — CH_2 — COOH.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0035-1 DFG

Erstere stellt die offizinelle Milchsäure dar. Die offizinelle Milchsäure stellt eine klare oder schwach gelbliche, geruchlose, sirupdicke, rein sauer schmeckende, hygroskopische Flüssigkeit dar, welche in jedem Verhältnis mit Wasser, Weingeist und Äther mischbar ist. 100 Teile enthalten annähernd 75 Teile Milchsäure und 15 % Milchsäureanhydrid, berechnet auf Milchsäure.

Wird Milchsäure mit der doppelten Menge Kaliumpermanganatlösung erwärmt, so zerfällt sie in Ameisensäure und Aldehyd, der durch den Geruch wahrnehmbar wird. Die Ameisensäure wird dann zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert.

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3} = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3 \cdot CHO} + \underset{\text{Ameisensäure}}{H \cdot COOH}$$

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H \cdot COOH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

bei stärkerem Erhitzen verbrennt die Milchsäure mit schwachleuchtender Flamme.

**Prüfung.**

**1.** Beim gelinden Erwärmen der Milchsäure darf sich kein Geruch nach Fettsäuren (Buttersäure, Essigsäure) entwickeln.

**2.** Man schichte einen gleichen Raumteil Milchsäure in einem mit Schwefelsäure gespülten Glase über Schwefelsäure; letztere darf innerhalb 15 Minuten nicht gefärbt werden, was Zucker anzeigen würde.

**3.** Man verdünne 6 g Milchsäure mit 54 g Wasser und versetze je 10 ccm der Mischung

a) mit Schwefelwasserstoffwasser;
b) mit Baryumnitratlösung;
c) mit Silbernitratlösung;
d) mit Ammoniumoxalatlösung;
e) mit überschüssigem Kalkwasser;

es darf in keinem Falle eine Veränderung entstehen.

ad a) Metalle würden eine dunkle Fällung von Metallsulfid geben.

ad b) Schwefelsäure würde einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat erzeugen.

ad c) Chlorid würde einen weißen Niederschlag von Silberchlorid hervorrufen.

ad d) Calciumsalze geben eine weiße Fällung von Calciumoxalat.

ad e) Weinsäure würde in der Kälte einen weißen Niederschlag von Calciumtartrat geben. Auch beim Erhitzen darf kein Niederschlag entstehen, widrigenfalls Zitronensäure zugegen, indem Calciumcitrat in heißem Wasser weniger löslich ist als in kaltem.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0036-7 DFG

4. Man versetze 2 ccm Äther tropfenweise mit 1 ccm Milchsäure; es darf weder vorübergehende noch dauernde Trübung entstehen, was von Mannit, Glyzerin und Zucker herrühren würde.

5. Man verbrenne 1 g Milchsäure in einem gewogenen Tiegel; es darf höchstens 0,001 g Rückstand bleiben (anorganische Beimengungen).

6. Man verdünne 5 g Milchsäure in einem Meßkölbchen mit Wasser auf 50 ccm. 1 ccm dieser Mischung versetze man in einem Kölbchen aus Jenaer Glas mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und dann mit soviel Normal-Kalilauge, bis bleibende Rötung erfolgt. Es sollen hierzu mindestens 16,6 ccm Normal-Kalilauge gebraucht werden. (Man verwendet Jenaer Glas, weil es beim nachherigen Erhitzen mit Kalilauge nicht angegriffen wird.)

$$\underset{\substack{\text{Milchsäure}\\ 90{,}05}}{C_3H_6O_3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{hydroxyd}\\ 56{,}11}}{KOH} = \underset{\text{Kaliumacetat}}{KC_3H_5O_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

1 ccm Normal-Kalilauge enthält 0,05611 g Kaliumhydroxyd.

1 ccm Normal-Kalilauge sättigt 0,09005 g Milchsäure.

16,6 ccm Normal-Kalilauge sättigen $16{,}6 \times 0{,}09005 = 1{,}494$ g Milchsäure.

Diese Menge soll in 2 g der Säure enthalten sein, in 100 g der letzteren also $50 \times 1{,}494 = 74{,}7$ g Milchsäure.

Um das in der Säure enthaltene Milchsäureanhydrid zu bestimmen, versetze man obige neutralisierte Milchsäure mit weiteren 10 ccm Normal-Kalilauge und erwärme 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Dadurch wird das Anhydrid in Milchsäure verwandelt, die von einem Teil Kaliumhydroxyd gebunden wird. Die überschüssige zugesetzte Normalkalilauge titriere man mit Normal-Salzsäure zurück. Es sollen hierzu etwa 6,7 ccm gebraucht werden, so daß zur Neutralisation der aus dem Anhydrid gebildeten Milchsäure annähernd $10 - 6{,}7 = 3{,}3$ ccm Normal-Kalilauge gebraucht wurden. Diese entsprechen $3{,}3 \times 0{,}9005 = 0{,}237$ g Milchsäure. Es sollen daher in 100 g Säure annähernd $50 \times 0{,}237 = 14{,}85$ g Milchsäure enthalten sein, die aus Milchsäureanhydrid entstanden ist.

## Acidum nitricum.

*Salpetersäure.*

$$HNO_3 + xH_2O.$$

Molekulargewicht = 63,02.

**Darstellung.** 1. Aus Kaliumsalpeter.

In eine tubulierte Retorte bringe man gepulvertes, reines

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0037-3 DFG

Kaliumnitrat, setze die Retorte in eine Sandkapelle, so daß sich unter dem Boden der Retorte 2 bis 3 cm hoch Sand befindet und der größte Teil der Retorte vom Sand umgeben ist, und lege eine Vorlage so an, daß sie den Hals der Retorte möglichst dicht umgibt und letzterer bis in den Bauch der Vorlage hineinragt. Die Vorlage wird auf einen Strohkranz gelegt, der sich in einem Gefäße befindet, und mit einem Tuche bedeckt ist, auf welches man kaltes Wasser zur Abkühlung fließen läßt.

Ist alles so vorbereitet, so lasse man mittels einer langen Trichterröhre durch den Tubulus eine dem Kaliumnitrat gleiche Menge roher Schwefelsäure in die Retorte fließen. Die Retorte darf nicht mehr als zur Hälfte angefüllt sein. Nachdem die Schwefelsäure das Salz vollkommen durchdrungen hat, erhitze man das Sandbad anfangs gelinde, dann stärker, bis der Inhalt der Retorte ruhig fließt, worauf man die Destillation unterbreche. Anfangs entwickeln sich neben den Salpetersäuredämpfen Salzsäure- und rote Untersalpetersäuredämpfe, die aus den Fugen der Vorlage entweichen; es muß daher die Destillation an einem zugigen Orte vorgenommen werden. Die Destillation beginnt über 100° und bei 190° geht der letzte Anteil der Salpetersäure über. Nachdem sich die Retorte etwas abkühlt, gieße man warmes Wasser in dieselbe, damit der Inhalt nicht zu einer Masse erstarre und die Retorte zersprengt.

Das etwas gelbliche Destillat gieße man in eine andere Retorte, setze diese auf ein Sandbad und erhitze so lange, bis der Dampf in der Retorte farblos geworden und einige Tropfen des Destillats mit Wasser verdünnt durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Ist dieses der Fall, so bringe man den Inhalt der Retorte mit Wasser auf das spezifische Gewicht von 1,149 bis 1,152, entsprechend 24,8 bis 25,2 % Salpetersäure.

Die Einstellung der Säure auf das spezifische Gewicht geschieht in der Weise, daß man das Gesamtgewicht der Säure und das spezifische Gewicht derselben bestimmt, und aus einer Tabelle die diesem Gewichte entsprechenden Gewichtsprozente feststellt.

Berechnet man nun die Gleichung: 25 verhält sich zu den Gewichtsprozenten der Säure, z. B. 45, wie das Gesamtgewicht der Säure, z. B. 800,0 zu x, so erfährt man, wieviel die Säure wiegen müßte, wenn sie 25 % Salpetersäure enthielte.

$$25 : 45 = 800 : x$$
$$x = 1440 \text{ g.}$$

Die Säure müßte daher mit 1440 — 800 = 640 g Wasser verdünnt werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0038-9 DFG

2. Aus roher Salpetersäure.

In eine Retorte bringe man rohe Salpetersäure von 1,38 bis 1,400 spezifischem Gewichte, so daß sie nur $^2/_3$ ihres Rauminhaltes damit angefüllt ist, setze auf 1 Liter Salpetersäure etwa 3,0 gepulvertes, reines Kaliumnitrat hinzu, setze die Retorte in eine Sandkapelle, umgebe sie mit Sand, lege eine Vorlage an, wie bei Nr. 1 angegeben, und erhitze bis zum Aufkochen. Anfangs entwickeln sich braunrote Dämpfe, welche sich teilweise verdichten, teils aus den Fugen der Vorlage entweichen. Allmählich werden die Dämpfe heller und sind zuletzt farblos. Ist letzteres der Fall, so wechsle man die Vorlage und prüfe das Destillat, ob es chlorhaltig ist, indem man einige Tropfen des Destillats in einem Reagenzglas auffängt, in welchem sich einige Tropfen Silbernitratlösung, mit Wasser verdünnt, befinden. Findet keine Trübung mehr statt, so wechselt man wiederum die Vorlage und destilliere nun, bis in der Retorte nur mehr etwa $^1/_6$ der verwendeten, rohen Salpetersäure enthalten ist.

Um die in der Säure stets vorhandene Untersalpetersäure zu entfernen, verdünne man sie mit dem dritten Teil seines Volumens Wasser, bringe sie in einen Kolben, den man in schiefer Stellung auf ein Sandbad stellt, damit die Dämpfe leichter abziehen können und erhitze so lange auf etwa 110°, bis die Säure farblos geworden und 5 ccm der Säure, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht mehr sofort entfärben. Die Einstellung der Säure auf das spezifische Gewicht geschieht wie bei Nr. 1 angegeben.

**Vorgang.**

1. Werden gleiche Moleküle Kaliumnitrat und Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Salpetersäure und saures Kaliumsulfat ist im Rückstand.

$$\underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{nitrat}\\101{,}11}}{KNO_3} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{säure}\\98{,}09}}{H_2SO_4} = \underset{\substack{\text{Salpeter-}\\\text{säure}\\63{,}02}}{HNO_3} + \underset{\substack{\text{Saures}\\\text{Kaliumsulfat}}}{KHSO_4}$$

1 Molekül Schwefelsäure könnte theoretisch aus 2 Molekülen Kaliumnitrat alle Salpetersäure austreiben. Doch ist dabei eine so starke Erhitzung nötig, daß ein Teil der Salpetersäure in Sauerstoff und niedrige Oxyde des Stickstoffs zerlegt würde, welche sich der Salpetersäure beimengen. Man erhält auf diese Weise die rote, rauchende Salpetersäure.

Da das Kaliumnitrat stets etwas Kaliumchlorid enthält, so werden die ersten Anteile des Destillats stets Salzsäure und Untersalpetersäure enthalten. Auch gegen das Ende der Destillation

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0039-6 DFG

wird ein kleiner Teil Salpetersäure durch die starke Erhitzung in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt.

Um die Salpetersäure von Salzsäure und Untersalpetersäure zu befreien, unterwirft man dieselbe einer nochmaligen Destillation. Man destilliert so lange, als das Destillat noch mit Silbernitratlösung eine Trübung von Chlorsilber erleidet und die Dämpfe vollkommen farblos geworden sind.

**2.** Wird eine rohe Salpetersäure, welche weniger als 70 % Salpetersäure enthält, erhitzt, demnach ein geringeres spezifisches Gewicht als 1,42 besitzt, so destilliert zuerst eine stark wässerige Säure über; dann steigt die Temperatur auf ca. 123°, und es destilliert nun 70 proz. Säure über. Enthält die Salpetersäure Chlor, Untersalpetersäure und Jod, so entweichen diese dampfförmig, teils gehen sie mit der schwächeren Säure über. Ist die Temperatur auf 120° gestiegen, so sind alle diese Verunreinigungen ausgetrieben, und es destilliert in die gewechselte Vorlage reine Säure.

Um die in der rohen Salpetersäure etwa vorhandene Schwefelsäure zu entfernen, setzt man derselben Kaliumnitrat zu. Es wird Salpetersäure frei und saures Kaliumsulfat bleibt im Rückstand (siehe bei Nr. 1). Die Prüfung der Säure auf Chlor geschieht mit Silbernitratlösung, auf Untersalpetersäure mit Kaliumpermanganatlösung, welche die Untersalpetersäure oxydiert und deshalb entfärbt wird.

**Eigenschaften.** Die Salpetersäure stellt eine klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit dar. 100 Teile enthalten 24,8 bis 25,2 Teile reine Säure. Spezifisches Gewicht: 1,149 bis 1,152. Salpetersäure löst Kupfer beim Erwärmen zu Kupfernitrat unter Entwickelung von Stickoxyd auf, welches an der Luft sich zu Stickstoffdioxyd oxydiert und in gelbroten Dämpfen entweicht.

$$\underset{\text{Kupfer}}{3\,Cu} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Kupfernitrat}}{3\,Cu(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO}$$

$$2\,NO + 2\,O = \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO_2}$$

**Prüfung.**

**1.** Man vermische 5 g Salpetersäure mit 25 g Wasser und neutralisiere annähernd mit Ammoniakflüssigkeit, wobei sich Ammoniumnitrat bildet. Je 10 ccm der Flüssigkeit versetze man

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen (Metalle, wie Kupfer, Blei geben dunkle Fällung von Metallsulfiden);

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0040-7 DFG

b) mit Baryumnitratlösung; sie darf innerhalb 5 Minuten höchstens opalisierend getrübt werden. (Schwefelsäure fällt weißes Baryumsulfat).

**2.** Man löse 2 g Salpetersäure in 10 g Wasser und versetze mit Silbernitratlösung. Es entstehe keine Veränderung. — Salzsäure erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

**3.** Man vermische 4 g Salpetersäure mit 8 g Wasser, setze Zinkfeile zu, sodann eine kleine Menge Chloroform und schüttle etwa 1 Minute. Es darf sich das Chloroform nicht violett färben. Zink entwickelt mit Salpetersäure Wasserstoff. Ist Jodsäure zugegen, so wird diese durch den Wasserstoff zu Jodwasserstoff reduziert und letztere setzt sich mit einem anderen Teil Jodsäure in Jod und Wasser um. Das Jod löst sich in Chloroform mit violetter Farbe.

$$\underset{\text{Jodsäure}}{HJO_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{6\,H} = \underset{\text{Jodwasserstoff}}{HJ} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

$$\underset{\text{Jodsäure}}{HJO_3} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{5\,HJ} = \underset{\text{Jod}}{6\,J} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

**4.** 10 ccm der mit Wasser verdünnten Salpetersäure (1 + 9) versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung. Sie darf nicht sofort gebläut werden. — Ferrisalze erzeugen eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

**5.** Man mische 5 ccm Salpetersäure mit 25 ccm Wasser, füge einige Tropfen Diphenylaminoazobenzollösung zu und dann so viel Normal-Kalilauge, bis die Rosafärbung verschwindet. Es sollen bis zu diesem Punkte 22,6 bis 23 ccm Normal-Kalilauge verbraucht werden.

$$\underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\ 63{,}02}}{HNO_3} + \underset{\substack{\text{Kaliumhydroxyd}\\ 56{,}11}}{KOH} = \underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

1 ccm Normal-Kalilauge enthält 0,05611 g Kaliumhydroxyd
1 ccm Normal-Kalilauge sättigt 0,06302 g Salpetersäure.
22,6 ccm bis 23 cm Normal-Kalilauge sättigen 22,6 bis 23 $\times$ 0,06302 = 1,424 bis 1,449 g Salpetersäure.

Diese Menge Salpetersäure soll in 5 ccm der Säure, welche unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichts 5 $\times$ 1,149 bis 1,152 = 5,745 bis 5,76 g wiegen, enthalten sein. In 100 g der Säure müssen daher enthalten sein:

$$\frac{1{,}424 \text{ bis } 1{,}449 \times 100}{5{,}745 \text{ bis } 5{,}76} = 24{,}8 \text{ bis } 25{,}1 \text{ g}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0041-3 DFG

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Kaliumnitrats = 101,11.
Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,09.
Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,02.

**1.** Wieviel 98 proz. Schwefelsäure ist zur Zersetzung von 500 g Kaliumnitrat nötig?

1 Molekül Kaliumnitrat braucht 1 Molekül Schwefelsäure.

$$\begin{array}{l} KNO_3 \quad H_2SO_4 \\ 101{,}11 : 98{,}01 = 500 : x \\ x = 485{,}6 \text{ g } H_2SO_4 \\ 98 : 100 = 485{,}6 : x \\ x = 494{,}9 \text{ g } 98 \text{ proz. Schwefelsäure.} \end{array}$$

**2.** Wieviel 25 proz. Salpetersäure erhält man von 500 g Kaliumnitrat?

1 Molekül Kaliumnitrat entspricht 1 Molekül Salpetersäure.

$$\begin{array}{l} KNO_3 \quad NHO_3 \\ 101{,}11 : 63{,}02 = 500 : x \\ x = 311{,}6 \text{ g } HNO_3 \end{array}$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht $4 \times 311{,}6$ g = 1246,4 g 25 proz. Säure.

## Acidum phosphoricum.

*Phosphorsäure.*

$$H_3PO_4 + x\,H_2O = PO(OH)_3 + x\,H_2O.$$

Molekulargewicht = 98,0.

**Darstellung.** In einen Kolben bringe man 300 g Salpetersäure von 25 %, so daß derselbe nur ⅓ des Rauminhaltes damit angefüllt ist, und 20 g in kleine Stückchen geschnittenen, abgetrockneten Phosphor, der keinen Schwefel enthält. (Schwefelhaltiger Phosphor ist beim Zerschneiden bei mittlerer Temperatur spröde, reiner zähe). Man verschließe den Kolben mit einem Gummipfropfen, durch welchen ein senkrecht gestellter Liebigscher Kühler steckt, stelle den Kolben in eine Sandkapelle mit flachem Boden, so daß sich unter dem Kolben etwa eine 1 cm hohe Sandschicht befindet, und umgebe den Kolben so weit mit Sand, als in dem Kolben die Flüssigkeit reicht. Man erhitze anfangs schwach, indem man fortwährend durch den Kühler kaltes Wasser laufen läßt, später stärker, bis der Inhalt des Kolbens zu sieden beginnt. Anfangs entwickeln sich reichlich rotgelbe Dämpfe, welche zum Teil entweichen, zum Teil sich in der abgekühlten Röhre mit der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0042-9 DFG

verdampften Salpetersäure verdichten und wieder in den Kolben zurückfließen. Gleichzeitig verdampft etwas Phosphor, dessen Dampf sich ebenfalls verdichtet und mit der Salpetersäure zurückfließt. Findet keine Einwirkung der Salpetersäure auf den Phosphor mehr statt und ist der Phosphor nahezu aufgelöst, so gieße man den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale, welche eine gute, unversehrte Glasur besitzt, klar ab und verdampfe ihn auf dem Sandbade an einem gut ventilierten Ort ein, um die Salpetersäure zu verjagen und die vorhandene phosphorige Säure zu Phosphorsäure zu oxydieren. Bei einer bestimmten Konzentration der Flüssigkeit findet ein Aufschäumen unter Entwickelung von roten Dämpfen statt, indem die phosphorige Säure durch die Salpetersäure oxydiert wird. Zur Prüfung auf phosphorige Säure verdünne man einige Tropfen der Flüssigkeit mit Wasser, setze einige Tropfen Silbernitratlösung hinzu und erwärme. Es soll keine Bräunung mehr stattfinden. Ist letzteres noch der Fall, so setze man der Flüssigkeit noch etwas Salpetersäure zu und erwärme.

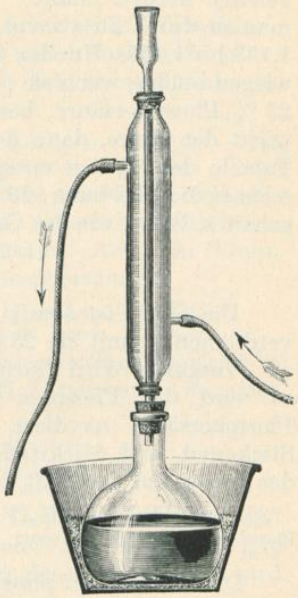


Fig. 6.

Hierauf verdampfe man die Flüssigkeit zur Entfernung aller Salpetersäure bis zur Sirupkonsistenz. Zur Prüfung auf Salpetersäure und salpetrige Säure vermische man 2 ccm der Flüssigkeit mit 2 ccm Schwefelsäure, lasse erkalten und schichte 1 ccm Ferrosulfatlösung darüber; es darf sich zwischen beiden Flüssigkeiten keine braune Zone zeigen.

Zur Entfernung des Arsens, welches fast in jedem Phosphor enthalten ist, und sich in Salpetersäure als Arsensäure auflöst, verdünne man den sirupdicken Abdampfrückstand mit der fünffachen Menge Wasser, erwärme, und leite bis zur Sättigung Schwefelwasserstoffgas ein, welches man aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Man lasse sodann die Flüssigkeit in einem verkorkten Glase 24 Stunden lang stehen, filtriere in eine Porzellanschale, erwärme im Wasserbade, bis der Geruch



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0043-5

nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist und ein mit Bleiessig befeuchtetes Papier beim Darüberhalten nicht mehr gebräunt wird, lasse erkalten, filtriere und prüfe, ob die Flüssigkeit nun ganz arsenfrei geworden. Zu diesem Zwecke vermische man 1 ccm der Flüssigkeit mit 3 ccm Zinnchlorürlösung und lasse das Gemisch 1 Stunde lang stehen. Es darf keine braune Färbung oder Fällung entstehen, widrigenfalls nochmals Schwefelwasserstoffgas eingeleitet werden müßte. Ist die Flüssigkeit arsenfrei, so bringe man sie durch Zusatz von Wasser auf das spezifische Gewicht von 1,153 bis 1,155. Um das Gewicht zu bestimmen, wieviel die Säure wiegen müßte, wenn sie obiges spezifisches Gewicht, entsprechend 25 % Phosphorsäure, besitzen würde, setzt man das Gesamtgewicht der Säure, dann deren spezifisches Gewicht und aus einer Tabelle den diesem entsprechenden Prozentgehalt fest und berechnet die Gleichung: 25 verhält sich zu dem gefundenen Prozentgehalt z. B. 28, wie das Gesamtgewicht der Säure z. B. 200 g zu x.

$$25 : 28 = 200 : x$$
$$x = 224 \text{ g}.$$

Die Säure ist somit noch mit 224—200 = 24 g Wasser zu verdünnen, damit sie 25 proz. wird.

**Vorgang.** Wird Phosphor mit 25 proz. Salpetersäure erwärmt, so wird der Phosphor zu phosphoriger Säure und dann zu Phosphorsäure oxydiert. Dadurch wird die Salpetersäure zu Stickoxyd und Stickstoffdioxyd reduziert, und ersteres durch den Sauerstoff der Luft zu Stickstoffoxyd oxydiert.

$$\underset{\substack{\text{Phosphor}\\3\,.\,31}}{3\,P} + \underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\5\,.\,63{,}02}}{5\,HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{2\,H_3PO_4} + \underset{\substack{\text{Phosphorige}\\\text{Säure}}}{H_3PO_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{4\,NO} + \underset{\substack{\text{Stickstoff-}\\\text{dioxyd}}}{NO_2}$$

Die Prüfung auf phosphorige Säure mit Silbernitratlösung beruht darauf, daß erstere aus Silbernitrat beim Erwärmen metallisches Silber ausscheidet unter Bildung von Phosphorsäure.

$$\underset{\text{Phosphorige Säure}}{H_3PO_3} + \underset{\text{Silbernitrat}}{2\,AgNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Silber}}{2\,Ag} + \underset{\text{Phosphorsäure}}{H_3PO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3}$$

Auf Salpetersäure und salpetrige Säure wird mit Ferrosulfatlösung und Schwefelsäure geprüft. Ein Teil des Ferrosulfats wird dabei zu Ferrisulfat oxydiert unter Bildung von Stickoxyd, das sich im überschüssigen Ferrosulfat zu der braunen Verbindung $FeSO_4 + NO$ löst; es erscheint zwischen beiden Flüssigkeiten als braune Zone.

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{3\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,HO_2}$$

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{2\,FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{2\,HNO_2} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{2\,HO_2}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0044-1 DFG

Zur Entfernung des Arsens, welches als Arsensäure gelöst ist (a), leitet man Schwefelwasserstoff in die erwärmte Flüssigkeit, wobei Arsentrisulfid und Schwefel sich ausscheiden (b).

a) $$\underset{\text{Arsen}}{As_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{5\,HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Arsensäure}}{3\,H_3AsO_4} + \underset{\text{Stickoxyd}}{5\,NO}$$

b) $$\underset{\text{Arsensäure}}{2\,H_3AsO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{5\,H_2S} = \underset{\text{Arsentrisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H_2O}$$

Die Prüfung der Phosphorsäure auf Arsen mittels Zinnchlorür beruht auf der Bildung von Zinnchlorid unter Ausscheidung von metallischem Arsen, das die Flüssigkeit bräunt oder sich ausscheidet.

$$\underset{\text{Arsensäure}}{2\,H_3AsO_4} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{5\,SnCl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{10\,HCl} = \underset{\text{Zinnchlorid}}{5\,SnCl_4} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H_2O} + \underset{\text{Arsen}}{As_2}$$

Ist zu wenig Salpetersäure vorhanden, um die phosphorige Säure in Phosphorsäure zu verwandeln, so scheidet erstere in gewisser Konzentration aus der Arsensäure Arsen in braunschwarzen Flocken aus und wird zu Phosphorsäure.

$$\underset{\text{Arsensäure}}{2\,H_3AsO_4} + \underset{\text{Phosphorige Säure}}{5\,H_3PO_3} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{5\,H_3PO_4} + \underset{\text{Arsen}}{As_2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Auch selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas kann sich bei stärkerem Erhitzen der Flüssigkeit bei Gegenwart von phosphoriger Säure entwickeln.

$$\underset{\text{Phosphorige Säure}}{4\,H_3PO_3} = \underset{\text{Phosphorwasserstoff}}{H_3P} + \underset{\text{Phosphorsäure}}{3\,H_3PO_4}$$

Beim Erhitzen der Flüssigkeit zur Verjagung von Schwefelwasserstoff scheidet sich etwas Schwefel ab, indem ein Teil Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft zersetzt wird.

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

**Eigenschaften.** Die in 100 Teilen 25 % reine Säure enthaltende Phosphorsäure stellt eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit dar. Spezifisches Gewicht: 1,153 bis 1,155. Sie gibt, nach Neutralisation mit Natriumkarbonatlösung, wobei sich sekundäres Natriumphosphat, $Na_2HPO_4$, bildet, mit Silbernitratlösung einen gelben, in Ammoniakflüssigkeit und in Salpetersäure löslichen Niederschlag von tertiärem Silberphosphat.

$$\underset{\text{Sekundäres Natriumphosphat}}{Na_2HPO_4} + \underset{\text{Silbernitrat}}{3\,AgNO_3} = \underset{\text{Tertiäres Silberphosphat}}{Ag_3PO_4} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{2\,NaNO_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

**Prüfung.**

1. Man vermische 1 ccm Phosphorsäure mit 3 ccm Zinn-



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0045-7 DFG

chlorürlösung. Es darf im Laufe einer Stunde keine dunklere Färbung eintreten, was Arsen anzeigen würde.

Formel siehe oben beim Vorgang.

**2.** Man versetze die Phosphorsäure

a) mit Silbernitratlösung und erwärme hierauf;

b) mit Schwefelwasserstoffwasser;

es darf keine Veränderung entstehen.

ad a) Salzsäure erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid in der Kälte. Phosphorige Säure scheidet metallisches Silber beim Erwärmen aus (siehe beim Vorgang).

ad b) Schwermetallsalze geben eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

**3.** Man mische 10 ccm Phosphorsäure, 10 ccm Wasser und 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; es darf innerhalb drei Minuten höchstens schwach gebläut werden (Eisensalze).

**4.** Man verdünne 2 g Phosphorsäure mit 6 g Wasser und versetze

a) mit Baryumnitratlösung;

b) mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und mit Ammoniumoxalatlösung.;

es darf keine Veränderung entstehen.

ad a) Schwefelsäure erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

ad b) Calciumsalze geben eine weiße Fällung von Calciumoxalat.

Formel siehe bei Acidum boricum.

**5.** Man mische 2 ccm Phosphorsäure mit 8 ccm Weingeist. Die Mischung muß klar bleiben. Eine Trübung zeigt Calcium- und Magnesiumsalze an.

**6.** Man mische 2 ccm Phosphorsäure und 2 ccm Schwefelsäure und überschichte die Mischung nach dem Erkalten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung; es darf sich keine gefärbte Zone bilden, was Salpetersäure oder salpetrige Säure anzeigen würde.

Formel siehe beim Vorgang.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

| | | |
|---|---|---|
| Atomgewicht des Phosphors | = | 31. |
| Molekulargewicht der Phosphorsäure | = | 98,00. |
| Molekulargewicht der Salpetersäure | = | 63,02. |

**1.** Wieviel 25 proz. Salpetersäure braucht man theoretisch zur Oxydation von 20 g Phosphor?

3 Atome Phosphor brauchen 5 Moleküle Salpetersäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0046-3 DFG

$$3\,P \quad 5\,HNO_3$$
$$93 : 315{,}1 = 20 : x$$
$$x = 67{,}7\text{ g } HNO_3.$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht $4 \times 67{,}8 = 270{,}8$ g 25 proz. Säure. In Wirklichkeit wird man mehr Salpetersäure brauchen, weil ein Teil verdampft und gegen das Ende der Operation die Säure so verdünnt wird, daß sie nur wenig mehr oxydierend auf den Phosphor wirkt.

2. Wieviel 25 proz. Phosphorsäure erhält man von 20 g Phosphor?

1 Atom Phosphor entspricht 1 Molekül Phosphorsäure.

$$P \quad H_3PO_4$$
$$31 : 98{,}00 = 20 : x$$
$$x = 63{,}2\text{ g } H_3PO_4.$$

Diese Menge Phosphorsäure entspricht $4 \times 63{,}2 = 252{,}8$ g 25 proz. Säure.

## Acidum trichloraceticum.

*Trichloressigsäure.*

**$CCl_3 \cdot COOH$.**

Molekulargewicht = 163,39.

**Darstellung.** In einem Kolben von etwa 400 ccm Inhalt erhitze man 200 g Chloralhydrat bis zum Schmelzen, indem man den Kolben auf ein Drahtnetz stellt und nur eine ganz kleine Flamme verwendet. In die geschmolzene Masse gieße man unter beständigem Umschwenken in kleinen Portionen 40 g rauchende Salpetersäure. Man erhitze dann unter zeitweiligem Umschwenken des Kolbens über einer kleinen Flamme, bis schwache Gasentwicklung in der Flüssigkeit entsteht, worauf man die Flamme entfernt und den Kolbeninhalt sich selbst überläßt. Da starke Entwicklung von Stickoxyd stattfindet, so ist die Operation unter einem guten Abzug oder im Freien vorzunehmen. Hat die Gasentwicklung nachgelassen, so erwärme man mit einer kleinen Flamme wiederum, bis keine Dämpfe von Stickstoffdioxyd mehr entweichen. Die hellgelbe Flüssigkeit bringe man nun in einen Kolben mit langem Halse und langem Abzugsrohre, verbinde letzteres mit einer langen Glasröhre als Kühler und lege einen Kolben vor. In den Kolben senke man ein Thormometer ein. Man erhitze nun den Kolben; zwischen 123 und 193° geht eine geringe Menge von Salpetersäure und Trichloressigsäure über. Hat das Thermometer 193° erreicht, so wechsle man die Vorlage.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0047-8 DFG

Zwischen 193° und 196° geht dann reine Trichloressigsäure über. Man achte darauf, daß das als Kühler verwendete Abzugsrohr sich durch Kristalle nicht verstopfe. Sollte dieses geschehen, so erwärme man das Rohr mit einer Weingeistflamme, um die Kristalle zum Schmelzen zu bringen.

**Vorgang.** Wird Chloralhydrat (Trichloraldehydhydrat) mit rauchender Salpetersäure erhitzt, so wird es zu Trichloressigsäure oxydiert und Stickoxyd wird frei, das aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, und als Stickstoffdioxyd in roten Dämpfen entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Trichloraldhydhydrat}\\ 3\,.\,165{,}40}}{3\left[CCl_3 \cdot CH{<}^{CH}_{OH}\right]} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3}$$

$$\underset{\substack{\text{Trichloressigsäure}\\ 3\,.\,163{,}39}}{3\,CCl_3 \cdot COOH} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO}$$

**Aufbewahrung.** Die Trichloressigsäure ist vor Feuchtigkeit geschützt in einem gutschließenden Glase aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Die Trichloressigsäure stellt farblose, leicht zerfließliche, rhomboedrische Kristalle dar von schwach stechendem Geruche; in Wasser, Weingeist und Äther ist sie löslich. Die wässerige Lösung rötet Lackmuspapier. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 55°, der Siedepunkt ungefähr bei 195°.

**Prüfung.**

**1.** Erhitzt man einige Kristalle auf dem Platinbleche, so darf kein Rückstand bleiben (fremde Beimengungen).

**2.** Wird die Lösung von 1 g Trichloressigsäure in 3 ccm Kalilauge zum Sieden erhitzt, so tritt der Geruch von Chloroform auf unter Bildung von Kaliumkarbonat.

$$\underset{\text{Trichloressigsäure}}{CCl_3 \cdot COOH} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{hydroxyd}}}{2\,KOH} = \underset{\text{Chloroform}}{CCl_3H} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{karbonat}}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

**3.** Man versetze 10 ccm der wässerigen Lösung (1 + 9) mit 2 Tropfen Zehntel-Normal-Silbernitratlösung, wobei höchstens eine schwache Opalisierung eintreten darf. Eine erhebliche Trübung würde Salzsäure anzeigen.

**4.** Zum Neutralisieren einer Lösung von 0,5 g über Schwefelsäure im Exsikkator getrockneter Trichloressigsäure in 20 g Wasser sollen höchstens 30,5 ccm Zehntel-Normal-Kalilauge erforderlich sein. (Phenolphthaleinlösung wird als Indikator verwendet).

$$\underset{\substack{\text{Trichloressigsäure}\\ 163{,}39}}{CCl_3 \cdot COOH} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{hydroxyd}\\ 56{,}11}}{KOH} = \underset{\substack{\text{Trichloressigsaures}\\ \text{Kalium}}}{CCl_3 \cdot COOK} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0048-4 DFG

1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge enthält 0,005611 g Kaliumhydroxyd.

1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge sättigt 0,016339 g Trichloressigsäure.

30,5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge sättigen 30,5 × 0,016339 g = 0,49833 g Trichloressigsäure.

Diese Menge soll in 0,5 g der Säure enthalten sein; in 100 g der letzteren müssen 200 · 0,49833 = 99,66 g Trichloressigsäure enthalten sein.

**Stöchiometrische Berechnung.**

Molekulargewicht des Chloralhydrats = 165,40.

Molekulargewicht der Trichloressigsäure = 163,39.

Wieviel Trichloressigsäure erhält man von 200 g Chloralhydrat?

1 Molekül Chloralhydrat entspricht 1 Molekül Trichloressigsäure.

$$CCl_3 \cdot CH < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \quad CCl_3 \cdot COOH$$

$$165{,}40 : 163{,}39 = 200 : x$$

$$x = 197{,}5 \text{ g } CCl_3 \cdot COOH.$$

In der Praxis wird man nur gegen 60 % reine Trichloressigsäure erhalten.

## Aether aceticus.

*Essigsäureäthylester. Äthylacetat. Essigäther.*

$$CH_3 \cdot COO(C_2H_5).$$

Molekulargewicht = 88,06.

**Darstellung.** 200 g kristall. Natriumacetat erhitze man in einer eisernen Schale unter beständigem Umrühren. Dasselbe schmilzt zuerst in seinem Kristallwasser und verwandelt sich allmählich in ein trockenes Pulver, das bei stärkerem Erhitzen zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt. Diese gieße man auf eine Steinplatte aus. Nach dem Erstarren zerreibe man das entwässerte Salz in einem Porzellanmörser. Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, damit sich das entwässerte Salz nicht zersetzt.

100 g entwässertes Natriumacetat bringe man in einen etwa 400 ccm fassenden Glaskolben mit langem Halse, setze ihn auf einen Strohkranz in ein Wasserbad, in welches man kaltes Wasser gießt, und stelle ihn gut verschlossen bei Seite.

Man bringe nun in ein Becherglas 78 g 90 proz. Weingeist und gieße in diesen in dünnem Strahl unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe 130 g Schwefelsäure von 1,84 spezi-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0049-2 DFG

fischem Gewicht Diese Mischung lasse man erkalten und einen Tag stehen, worauf man sie mittels eines Trichters möglichst in die Mitte des in dem Kolben befindlichen Natriumacetats sehr langsam gießt, um jede Erwärmung zu vermeiden. Sollte Erwärmung stattfinden, so muß der Kolben abgekühlt werden. Den Kolben verschließe man dann mit einem durchbohrten Korke, durch welchen eine umgebogene Glasröhre steckt und verbinde letztere mit dem Liebigschen Kühler. Kork und Glasröhre werden gut verkittet. An den Kühler lege man eine Vorlage schräge an, und verbinde sie lose mit dem Kühler mittels eines feuchten Pergamentpapiers. Man erhitze nun das Wasserbad anfangs gelinde, später bis zum Kochen und destilliere unter guter Abkühlung. Wenn die Destillation nur mehr langsam vor sich geht, so wechsle man die Vorlage.

Das Destillat enthält neben Essigäther geringe Mengen Alkohol, Essigsäure und Wasser. Man schüttle dasselbe mit je ¼ Volumen gesättigter Kochsalzlösung, welche man mit etwas Natriumkarbonat und gebrannter Magnesia versetzt hat, zweimal gut durch, wodurch Alkohol und Essigsäure entfernt werden. Die beiden Schichten trenne man am besten mittels eines Scheidetrichters. Hierauf schüttle man den Äther längere Zeit mit etwa 10 % frisch geglühter Pottasche und lasse unter öfterem Umschütteln zwei Tage stehen, worauf man den Äther von der durchfeuchteten Pottasche abgießt und aus dem Wasserbade rektifiziert. Die Ausbeute beträgt etwa 100 g.

**Vorgang.** Wird Alkohol und Schwefelsäure gemischt, so bildet sich Äthylschwefelsäure und Wasser.

$$\underset{\substack{\text{Äthylalkohol}\\46{,}05}}{C_2H_5OH} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\98{,}09}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5HSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Die Äthylschwefelsäure setzt sich mit dem entwässerten Natriumacetat in Essigsäureäthylester und saures Natriumsulfat um.

$$\underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5 \cdot HSO_4} + \underset{\substack{\text{Natriumacetat}\\82{,}04}}{CH_3 \cdot COONa} = \underset{\substack{\text{Essigsäureäthylester}\\88{,}06}}{CH_3 \cdot COO(C_2H_5)}$$

$$+ \underset{\text{Saures Natriumsulfat}}{NaHSO_4}$$

**Eigenschaften.** Der Essigäther ist eine klare, farblose, leicht entzündbare Flüssigkeit von eigenartigem, erfrischendem Geruche. Mit Weingeist und Äther ist er in jedem Verhältnis mischbar, in Wasser wenig löslich. Der Siedepunkt liegt bei 74 bis 77°, das spezifische Gewicht beträgt 0,902 bis 0,906.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0050-3 DFG

**Aufbewahrung.** Der Essigäther muß an einem kühlen Orte, in möglichst ganz gefüllten, gut schließenden Flaschen aufbewahrt werden.

**Prüfung.**

1. Blaues Lackmuspapier darf beim Eintauchen in Essigäther nicht sofort gerötet werden, was freie Essigsäure anzeigen würde.

2. Wird bestes Filtrierpapier mit Essigäther getränkt, so darf beim Verdunsten des Äthers kein unangenehmer Geruch verbleiben, was auf fremde Ätherarten hinweisen würde.

3. Werden 10 ccm Essigäther mit 10 ccm Wasser in einem graduierten Probierrohre fest zusammengeschüttelt, so darf die Menge des Wassers höchstens um 1 ccm zunehmen. Eine größere Zunahme würde von Weingeist und von unzulässiger Menge Wasser herrühren.

4. Übergießt man vorsichtig 5 ccm Schwefelsäure mit 5 ccm Essigäther, so darf innerhalb 15 Minuten keine gefärbte Zone entstehen, herrührend von Amylacetat.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Essigäthers = 88,06.
Molekulargewicht des wasserfreien Natriumacetats = 82,024.
Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,09.
Molekulargewicht des Alkohols = 46,05.

1. Wieviel 90 proz. Alkohol und 95 proz. Schwefelsäure brauchen 100 g wasserfreies Natriumacetat zur Bildung von Essigäther?

1 Molekül Natriumacetat braucht 1 Molekül Alkohol und ein Molekül Schwefelsäure.

$$CH_3 \cdot COONa \quad C_2H_5 \cdot OH$$
$$88{,}06 : 46{,}05 = 100 : x$$
$$x = 52{,}3 \text{ g } C_2H_5 \cdot OH$$

Diese Menge Alkohol entspricht:

$$\frac{52{,}3 \cdot 100}{90} = 58{,}1 \text{ g } 90 \text{ proz. Alkohol.}$$

$$CH_3 \cdot COONa \quad H_2SO_4$$
$$88{,}06 : 98{,}09 = 100 : x$$
$$x = 111{,}4 \text{ g } H_2SO_4$$

Diese Menge Schwefelsäure entspricht:

$$\frac{111{,}4 \cdot 100}{95} = 117{,}2 \text{ g } 95 \text{ proz. Schwefelsäure.}$$

In der Praxis nimmt man etwas mehr Alkohol und Schwefelsäure, weil dadurch die Ausbeute an Essigäther vergrößert wird.

2. Wieviel Essigäther erhält man von 100 g wasserfreiem Natriumacetat?

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0051-9 DFG

1 Molekül Natriumacetat entspricht 1 Molekül Essigäther.

$$CH_3 \cdot COONa \quad CH_3 \cdot COO(C_2H_5)$$
$$82{,}024 \quad : \quad 88{,}06 = 100 : x$$
$$x = 107 \text{ g } CH_3 \cdot COO(C_2H_5).$$

## Aether bromatus.

*Äthylbromid. Äther hydrobromicus. Bromäthyl. Monobromäthan.*

**$C_2H_5Br$.**

Molekulargewicht = 108,96.

**Darstellung.** 200 g Schwefelsäure gieße man in dünnem Strahle unter Umrühren in 90 g Weingeist von 0,816 spez. Gewicht (= 95 Vol.-Prozent). Nachdem die Mischung erkaltet, bringe man dieselbe in einen etwa 1 Liter fassenden Kolben, setze 75 g auf Eis vorher gekühltes Wasser zu und trage unter Umschütteln nach und nach 100 g gepulvertes Kaliumbromid ein. Den Kolben setze man nun auf ein Sandbad, verbinde denselben mit einem Liebigschen Kühler mit der Vorlage, in welcher sich 100 g Wasser befinden und in welcher das Kühlerende noch hineinreichen muß. Während der Destillation kühle man die Vorlage entweder durch aufließendes Wasser oder indem man sie in Eisstückchen einpackt. Man erhitze nun das Sandbad, nachdem man einen Thermometer in den Sand gestellt hat, und lasse die Temperatur nicht über 180° steigen. Bei 180° entwickeln sich lebhaft feine Gasbläschen und es destilliert die größte Menge über. Die Destillation ist beendet, wenn keine in dem Wasser untersinkende Tröpfchen mehr übergehen. Hierauf trenne man die unterere ölige Schichte von dem überstehenden Wasser mittels Scheidetrichter, schüttle je zweimal durch Auf- und Abgießen mit einem halben Raumteil Wasser und lasse je zweimal mit einem halben Raumteil Schwefelsäure je 6 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen. Hierauf entferne man die untenstehende Schwefelsäure mittels Scheidetrichter und schüttle das Äthylbromid mit einem halben Raumteil Kaliumkarbonatlösung (1 + 19) gut durch. Man trenne nun sorgfältig von der Kaliumkarbonatlösung bringe das Äthylchlorid in eine Flasche, trage in diese einige Stücke geschmolzenes Calciumchlorid ein und stelle unter öfterem Umschütteln einen Tag bei Seite. Das gewaschene und getrocknete Äthylbromid bringe man alsdann in ein Fraktionierkölbchen, stecke in den Tubulus ein Thermometer und destilliere aus dem Wasserbade. Sollten die zuerst übergehenden Tropfen etwas trübe sein, so wechsle man die Vorlage und sammle das bei 38° bis 40° Übergehende. Das Destillat

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0052-5 DFG

wird nötigenfalls mit soviel absolutem Alkohol vermischt, daß das spezifische Gewicht 1,453 bis 1,457 beträgt.

**Vorgang.** Wird Äthylalkohol und Schwefelsäure miteinander gemischt, so bildet sich Äthylschwefelsäure und Wasser.

$$\underset{\substack{\text{Äthylalkohol}\\46{,}05}}{C_2H_5 \cdot OH} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\98{,}09}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5 \cdot HSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Wird Äthylschwefelsäure mit Kaliumbromid erwärmt, so entsteht saures Kaliumsulfat und Äthylbromid destilliert über.

$$\underset{\substack{\text{Äthyl-}\\\text{schwefelsäure}}}{C_2H_5 \cdot HSO_4} + \underset{\substack{\text{Kaliumbromid}\\119{,}02}}{KBr} = \underset{\substack{\text{Saures}\\\text{Kaliumsulfat}}}{KHSO_4} + \underset{\substack{\text{Äthylbromid}\\198{,}96}}{C_2H_5Br}$$

Das Destillat enthält meist etwas Bromwasserstoffsäure, Alkohol und Äthyläther.

Der Alkohol entsteht bei der Destillation durch Einwirkung von Wasser auf die Äthylschwefelsäure, der Äthyläther durch Einwirkung von Alkohol auf Äthylschwefelsäure.

$$\underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5 \cdot HSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5 \cdot OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

$$\underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5 \cdot HSO_4} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5 \cdot OH} = \underset{\text{Äthyläther}}{(C_2H_5)_2O} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4}$$

Zur Entfernung des Alkohols und Äthers behandelt man das Destillat mit Schwefelsäure. Die Säure entfernt man durch Schütteln mit Kaliumkarbonatlösung.

Durch das Calciumchlorid wird die dem Äthylbromid noch anhaftende Feuchtigkeit entfernt.

**Aufbewahrung.** Das Äthylbromid muß vorsichtig vor Licht geschützt in höchstens 100 ccm fassenden Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden, da es sich unter dem Einfluß des Lichtes und der Luft verändert, indem sich Bromwasserstoff und freies Brom bildet. Auch soll dasselbe in einem mit Glasstopfen versehenen Glase aufbewahrt werden, damit dasselbe nicht durch die organische Substanz des Korkes verunreinigt wird.

**Eigenschaften.** Das Äthylbromid stellt eine klare, farblose, flüchtige, stark lichtbrechende, ätherisch riechende, neutrale, in Wasser unlösliche, in Weingeist und Äther lösliche Flüssigkeit dar. Siedepunkt: 38° bis 40°. Spezifisches Gewicht: 1,453 bis 1,457. Aus dem Siedepunkt und dem spezifischen Gewicht ergibt sich, daß das Arzneibuch einen Gehalt von 1 % Alkohol im Äthylbromid gestattet, weil ein solches Präparat sich weit weniger leicht zersetzt, als chemisch reines Äthylbromid.

**Prüfung.**

**1.** 5 ccm Schwefelsäure dürfen, mit 5 ccm Äthylbromid in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0053-1 DFG

einem 3 cm weiten, mit Schwefelsäure gespültem Glase mit Glasstöpfsel geschüttelt, innerhalb einer Stunde nicht gelb gefärbt werden (Amylen- und Äthylenverbindungen).

**2.** Läßt man 5 ccm Äthylbromid freiwillig in einem Schälchen verdunsten, so darf sich weder während des Verdunstens noch nach dem Verdunsten ein knoblauchartiger Geruch bemerkbar machen (Phosphorverbindungen).

**3.** Schüttelt man 5 ccm Äthylbromid mit 5 ccm Wasser einige Sekunden lang und hebt sofort 2,5 ccm Wasser ab, so müssen diese mit 1 Tropfen Silbernitratlösung mindestens 5 Minuten klar bleiben. Bromwasserstoff, Kaliumbromid bewirken eine Fällung von Silberbromid.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,09.
Molekulargewicht des Äthylbromids = 108,96.
Molekulargewicht des Kaliumbromids = 119,02.
Molekulargewicht des Äthylalkohols = 46,05.

**1.** Wieviel 94 proz. Weingeist brauchen 200 g 98 proz. Schwefelsäure zur Bildung von Äthylschwefelsäure?

1 Molekül Schwefelsäure braucht 1 Molekül Äthylalkohol. 200 g 98 proz. Schwefelsäure enthalten 196 g Schwefelsäure.

$$\begin{array}{ccccc} H_2SO_4 & C_2H_5 \cdot OH & & H_2SO_4 \\ 98{,}09 & : \quad 46{,}05 & = & 196 : x \end{array}$$

$$x = 92{,}01 \text{ g } C_2H_5 \cdot OH.$$

Diese Menge Äthylalkohol entspricht 94 proz. Weingeist:

$$94 : 100 = 92{,}1 : x$$
$$x = 97{,}9 \text{ g}.$$

**2.** Wieviel Äthylbromid geben 100 g Kaliumbromid?

1 Molekül Kaliumbromid entspricht 1 Molekül Äthylbromid.

$$\begin{array}{ccccc} KBr & C_2H_5Br & & KBr \\ 119{,}02 & : \quad 108{,}96 & = & 100 : x \end{array}$$

$$x = 91{,}5 \text{ g } C_2H_5Br.$$

## Alcohol absolutus.

*Absoluter Alkohol.*

**$C_2H_5 \cdot OH$.**

Molekulargewicht = 46,05

**Bereitung.** In einem Glühtiegel glühe man 500 g Ätzkalk unter allmählicher Steigerung der Temperatur scharf aus. Sodann bringe man 1½ Liter 95 bis 96 proz. Alkohol in einen Rundkolben

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0054-7 DFG

von etwa 3 Liter Fassungsvermögen und trage den Ätzkalk noch warm in haselnußgroßen Stücken ein. Man fülle nun den Kolben bis $^3/_4$ seines Inhaltes mit gleichem Weingeist, verkorke denselben, und lasse nach kräftigem Umschütteln einen Tag stehen. Anderen Tages verbinde man den Kolben mit einem aufrechtstehenden Liebigschen Kühler, und befestige an die freie Öffnung des Kühlers ein Chlorcalciumrohr. Man erhitze nun den Kolben einige Stunden im Wasserbade auf 60° bis 70°. Um das Herablaufen des Wassers des stark schwitzenden Kühlers auf den durchbohrten Kork des Kolbens zu verhindern, umwickle man das Ende des Kühlers mit Filtrierpapierstreifen, die man mittels Bindfaden befestigt. Nun verstopfe man den Kolben, lasse etwa 12 Stunden stehen, verbinde ihn dann mit einem Liebigschen Kühler und destilliere aus dem Wasserbade. Die zuerst übergehenden Anteile enthalten noch kleine Mengen Wasser. Wenn das Destillat in dem Alkoholometer nahezu 100 % Alkohol zeigt, so wechsle man die Vorlage, und destilliere, indem man von Zeit zu Zeit das Destillat mit dem Alkoholometer prüft, so lange noch Alkohol von gleicher Stärke übergeht. Den Alkohol fülle man in kleine Gläser, die man sehr gut verschließt.

**Vorgang.** Bringt man gut ausgeglühten Ätzkalk (Calciumoxyd) mit wasserhaltigem Alkohol zusammen, so entzieht ersterer dem Alkohol das Wasser unter Bildung von Calciumhydroxyd.

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2}$$

**Eigenschaften.** Der absolute Alkohol stellt eine klare, farblose, flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit dar, welche mit schwach leuchtender Flamme verbrennt. Sein Geruch ist eigenartig, der Geschmack brennend; er verändert Lackmuspapier nicht. Der Siedepunkt liegt bei 78° bis 79°, das spezifische Gewicht ist 0,796 bis 0,797.

**Prüfung.**

**1.** Blaues Lackmuspapier darf nicht gerötet werden; Rotfärbung zeigt Essigsäure an.

**2.** Mit Wasser mischt sich der absolute Alkohol ohne Trübung. Eine Trübung könnte von Fuselölen herrühren.

**3.** Mischt man in einem Schälchen 10 ccm absoluten Alkohol mit 0,2 ccm Kalilauge und läßt man auf dem Wasserbade bis 1 ccm verdunsten, wobei Verseifung von etwa anwesenden zusammengesetzten Äthern stattfindet, so darf nach Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure kein Geruch nach Fuselölen auftreten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0055-2 DFG

4. Schichtet man über 5 ccm Schwefelsäure 5 ccm absoluten Alkohol, in einem mit dem zu prüfenden Alkohol ausgespülten Probierrohre, so darf auch bei längerem Stehen zwischen beiden Flüssigkeiten keine rosa Zone entstehen. Es würde dieses Melassespiritus anzeigen.

5. Versetzt man 10 ccm absoluten Alkohol mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung, so darf nach Ablauf von 20 Minuten die rote Farbe der Flüssigkeit nicht in gelb übergehen widrigenfalls Aldehyd vorhanden wäre, der durch den Sauerstoff des Kaliumpermanganates in Essigsäure verwandelt würde.

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3 \cdot COH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot COOH}$$

6. Wird eine Mischung von 10 ccm absolutem Alkohol 10 ccm Wasser und 1 ccm Silbernitratlösung mit soviel Ammoniakflüssigkeit versetzt, daß der entstandene Niederschlag von Silberoxyd eben wieder in Lösung gegangen ist, so darf beim Stehen im dunklen Raume innerhalb 12 Stunden weder eine Färbung noch Trübung entstehen. Bei Gegenwart von Aldehyd würde das Silberoxyd zu metallischem Silber reduziert unter Bildung von Essigsäure.

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3 \cdot COH} + \underset{\text{Silbernitrat}}{2\,AgNO_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{3\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} =$$

$$\underset{\text{Ammoniumacetat}}{CH_3 \cdot COO(NH_4)} + \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{2\,(NH_4)NO_3} + \underset{\text{Silber}}{Ag_2}$$

7. Versetzt man absoluten Alkohol mit Schwefelwasserstoffwasser, so darf keine dunkle Färbung oder Fällung entstehen (Schwermetallsalze), auch darf Ammoniakflüssigkeit keine Veränderung hervorrufen (Extraktionsstoffe, Gerbsäure).

8. Werden 5 ccm absoluter Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, so darf kein Rückstand bleiben (Extraktionsstoffe).

## Alumen ustum.

*Gebrannter Alaun. Entwässerter Alaun.*

$$KAl(SO_4)_2.$$

Molekulargewicht 258,3.

**Darstellung.** 100 g gepulverten Kalialaun breite man in einer dünnen Schichte aus und erwärme ihn bei etwa 50° C solange, bis er etwa 30 g seines Gewichtes verloren hat. Alsdann bringe man ihn in eine Porzellanschale, tariere sie und setze dieselbe auf ein Sandbad, in welches ein Thermometer eingesteckt ist. Man erhitze nun bei einer 160° nicht übersteigenden Temperatur solange unter beständigem Umrühren, bis der Rückstand in der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0056-8 DFG

Schale nur mehr 55 g beträgt. Ist dies der Fall, so zerreibe man den Alaun in einem vorher angewärmten Porzellanmörser und fülle das noch warme Pulver in trockene, gut schließende Gläser.

**Vorgang.** Wird Kalialaun bis zu 160° erhitzt so verliert er sein Kristallwasser vollkommen. Er ist seiner chemischen Zusammensetzung nach entwässerter Kalialaun von der Formel $AlK(SO_4)_2$. Eine höhere Temperatur als 160° ist zu vermeiden, da Aluminiumsulfat sonst in Aluminiumoxyd und Schwefelsäure anhydrid zerfällt und der gebrannte Alaun dann wechselnde Mengen von Aluminiumoxyd und Kaliumsulfat enthält.

$$\underset{\text{Aluminium-sulfat}}{Al_2(SO_4)_3} = \underset{\text{Aluminium-oxyd}}{Al_2O_3} + \underset{\text{Schwefel-säureanhydrid}}{3\,SO_3}$$

**Eigenschaften.** Gebrannter oder richtiger entwässerter Alaun stellt ein weißes Pulver dar, das sich in 30 Teilen Wasser innerhalb 48 Stunden zu einer nur schwach getrübten Flüssigkeit löst. Die wässerige Lösung reagiert sauer und schmeckt stark zusammenziehend; sie gibt mit Natronlauge einen weißen gallertartigen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd (a), der im Überschusse des Fällungsmittels zu Natriumaluminat gelöst wird (b). Aus dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz einer genügenden Menge Ammoniumchloridlösung Aluminiumhydroxyd wieder aus unter Bildung von Natriumchlorid und Freiwerden von Ammoniak (c)

a) $$\underset{\text{Kalialaun}}{2\,KAl(SO_4)_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{6\,NaOH}$$
$$= \underset{\text{Aluminium-hydroxyd}}{2\,Al(OH)_3} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na_2SO_4}$$

b) $$\underset{\text{Aluminium-hydroxyd}}{Al(OH)_3} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{3\,NaOH} = \underset{\text{Natriumaluminat}}{Al(ONa)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

c) $$\underset{\text{Natrium-aluminat}}{Al(ONa)_3} + \underset{\text{Ammonium-chlorid}}{3\,NH_4Cl} = \underset{\text{Aluminium-hydroxyd}}{Al(OH)_3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{3\,NaCl} + \underset{\text{Ammoniak}}{3\,NH_3}$$

In der gesättigten, wässerigen Lösung erzeugt Weinsäurelösung beim kräftigen Schütteln innerhalb ½ Stunde einen kristallinischen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat $C_4H_5KO_6$.

Mit Baryumnitratlösung entsteht in der wässerigen Lösung ein weißer Niederschlag von Baryumsulfat.

**Prüfung.**

1. Man löse 1 g gebrannten Alaun in 39 g Wasser und versetze

a) 10 ccm der Lösung nach Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure mit Schwefelwasserstoffwasser. Es darf keine dunkle Fällung, herrührend von Metallsulfiden, entstehen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0057-4 DFG

b) Beim Versetzen von 20 ccm der Lösung mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung darf keine sofortige Blaufärbung eintreten. Ferrisalze geben blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

**2.** 2 g Alaun erhitze man in einem gewogenen Porzellantiegel, der in einem größeren Porzellantiegel so eingehängt ist, daß der Abstand zwischen beiden Wandungen ungefähr 1 cm beträgt. Der Boden des äußeren Tiegels ist bis zur schwachen Rotglut zu erhitzen. Es darf nicht mehr als 0,2 Gewichtsverlust eintreten, widrigenfalls ein unzulässiger Wassergehalt vorhanden wäre.

**Aufbewahrung.** Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften muß der gebrannte Alaun in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

**Stöchiometrische Berechnung.**

Molekulargewicht des krist. Kalialauns = 474,5.

Molekulargewicht des entwässerten Alauns = 258,3.

Molekulargewicht des Wassers = 18,016.

**1.** Wieviel Wasser verliert 100 g kristall. Kalialauns beim Erhitzen auf 160°?

1 Molekül Kalialaun verliert 12 Moleküle Wasser.

$$KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O \quad 12\,H_2O$$
$$474{,}5 \quad : \quad 216{,}19 = 100 : x$$
$$x = 45{,}5\text{ g } H_2O.$$

**2.** Wieviel gebrannten Alaun erhält man von 100 g Kalialaun?

1 Molekül Kalialaun entspricht 1 Molekül gebranntem Alaun.

$$KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O \quad KAl(SO_4)_2$$
$$474{,}5 \quad : \quad 258{,}3 = 100 : x$$
$$x = 54{,}5\text{ g } KAl(SO_4)_2.$$

## Ammonium bromatum.

*Ammoniumbromid.*

**$NH_4Br$.**

Molekulargewicht = 97,96.

**Darstellung.** Einen 1 Liter fassenden Glaskolben verschließe man mit einem zweimal durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Öffnung ein Scheidetrichter, durch die andere eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre hindurchgeht. Letztere steht in Verbindung mit einer kleinen Waschflasche mit etwas Wasser und aus der Waschflasche führt eine Glasröhre in die Luft. In den Kolben bringe man 110 g 20 proz. Ammoniakflüssigkeit (spezifisches Gewicht 0,923), in den Scheidetrichter 70 g Brom. Den Kolben

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0058-0 DFG

stelle man zur Abkühlung in kaltes Wasser. Man öffne nun vorsichtig den Hahn des Scheidetrichters, so daß das Brom tropfenweise in die Ammoniakflüssigkeit fließt. Die Einwirkung ist anfangs eine heftige, es findet starke Wärmeentwicklung statt, und jeder einfallende Tropfen erzeugt ein zischendes Geräusch. Der Kolben füllt sich mit weißen Dämpfen von Ammoniumbromid, die von dem Waschwasser nebst freiem Ammoniak verdichtet werden, während Stickstoff entweicht.

Nach obiger Vorschrift ist Ammoniak im Überschuß vorhanden damit sich nicht der sehr explosive Bromstickstoff bilden kann. Ist alles Brom der Ammoniakflüssigkeit zugefügt, so schütte man die Flüssigkeit in die Waschflasche durch den Scheidetrichter in den Kolben und lasse die Flüssigkeit 2 bis 3 Tage lang stehen. Sollte dieselbe nicht nach Ammoniak riechen, so setze man etwas Ammoniakflüssigkeit zu. Die Flüssigkeit muß nun farblos sein, und eine Probe derselben darf sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht gelb färben. Ist dieses nicht mehr der Fall, so dampfe man im Wasserbad zur Trockne ein, zerreibe das Salz gröblich, und bringe es in ein gut zu verschließendes Glas. Die Ausbeute beträgt ca. 80 g.

**Vorgang.** Kommt Brom und Ammoniak zusammen, so bildet sich Ammoniumbromid und Stickstoff entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Ammoniak}\\ 4\,.\,17{,}09}}{4\,NH_3} + \underset{\substack{\text{Brom}\\ 3\,.\,79{,}92}}{3\,Br} = \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\ \text{bromid}\\ 3\,.\,97{,}06}}{3\,NH_4Br} + \underset{\substack{\text{Stick-}\\ \text{stoff}}}{N}$$

Fehlt es bei der Operation an Ammoniak, so zersetzt das Brom das Ammoniumbromid unter Bildung von Bromwasserstoff und Bromstickstoff.

$$\underset{\substack{\text{Ammonium-}\\ \text{bromid}}}{NH_4Br} + \underset{\text{Brom}}{6\,Br} = \underset{\substack{\text{Brom-}\\ \text{wasserstoff}}}{4\,HBr} + \underset{\substack{\text{Brom-}\\ \text{stickstoff}}}{NBr_3}$$

Gegen das Ende der Operation löst sich eine farblose Doppelverbindung von Ammoniumbromid und Brom, $NH_4Br + xBr$, auf, die sich bei Gegenwart von Ammoniak nach einiger Zeit in Ammoniumbromid und freien Stickstoff zerlegt. So lange obige Doppelverbindung zugegen, erzeugt verdünnte Schwefelsäure eine gelbe Färbung, indem sich Ammoniumsulfat, Bromwasserstoff und freies Brom bildet.

$$\underset{\substack{\text{Bromammonium-}\\ \text{bromid}}}{(2\,NH_4Br + xBr)} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\ \text{säure}}}{H_2SO_4} = \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\ \text{sulfat}}}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{\substack{\text{Brom-}\\ \text{wasserstoff}}}{2\,HBr} + \underset{\text{Brom}}{xBr}$$

Das Abdampfen der Lösung darf nicht bei zu hoher Tempe-



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0059-8 DFG

ratur stattfinden, indem dabei Ammoniak entweicht und Bromwasserstoff gebildet wird.

$$\underset{\text{Ammonium-bromid}}{NH_4Br} = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Bromwasserstoff}}{HBr}$$

**Eigenschaften.** Das Ammoniumbromid stellt ein weißes, kristallinisches Pulver dar, das sich in Wasser klar löst und beim Erhitzen flüchtig ist. Die wässerige Lösung rötet Lackmuspapier schwach und färbt auf Zusatz von wenig Chlorwasser, wodurch Brom in Freiheit gesetzt wird, Chloroform rotbraun. Beim Erhitzen mit Natronlauge entwickelt es Ammoniak unter Bildung von Natriumbromid.

$$\underset{\text{Ammonium-bromid}}{NH_4Br} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{NaOH} = \underset{\text{Natrium-bromid}}{NaBr} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

**Prüfung.**

**1.** Man löse 1 g des Salzes in 9 g Wasser und versetze mit verdünnter Schwefelsäure. Es darf sich nicht sofort gelb färben. Enthält es Ammoniumbromat, so wird Bromsäure frei und zugleich aus dem Ammoniumbromid Bromwasserstoff. Bromsäure und Bromwasserstoff zersetzen sich in Brom und Wasser.

$$\underset{\text{Ammoniumbromat}}{(NH_4)BrO_3} + \underset{\text{Ammonium-bromid}}{5\,NH_4Br} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} =$$

$$\underset{\text{Ammoniumsulfat}}{3\,(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Bromsäure}}{HBrO_3} + \underset{\text{Bromwasserstoff}}{5\,HBr}$$

$$\underset{\text{Bromsäure}}{HBrO_3} + \underset{\text{Bromwasserstoff}}{5\,HBr} = \underset{\text{Brom}}{6\,Br} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Wird diese Mischung mit Chloroform geschüttelt, so löst dieses das freie Brom auf und färbt sich gelb.

**2.** Man löse 4 g des Salzes in 76 g Wasser und versetze je 10 ccm der Lösung

a) mit Schwefelwasserstoffwasser,

b) mit Baryumnitratlösung,

c) mit verdünnter Schwefelsäure;

es darf keine Veränderung entstehen.

ad a) Metalle, wie Kupfer, Blei zeigen eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

ad b) Schwefelsäure erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

ad c) Baryumbromid gibt einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat.

d) Man versetze 10 ccm der Lösung mit 3 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Stärkelösung; es soll innerhalb 10 Minuten keine

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0060-9 DFG

Blaufärbung erscheinen. Enthält das Salz ein Jodid, so wird durch Eisenchlorid Jod frei gemacht unter Bildung von Eisenchlorür, und das Jod verbindet sich mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke.

$$\underset{\text{Ammonium-jodid}}{NH_4J} + \underset{\text{Eisen-chlorid}}{FeCl_3} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl_2} + \underset{\text{Ammonium-chlorid}}{NH_4Cl} + \underset{\text{Jod}}{J}$$

e) Man versetze 20 ccm der Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure und 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; es darf nicht sofort Bläuung entstehen. Ferrisalze geben einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

3. Man trockne 5 g des Salzes bei 100° in einer gewogenen Schale. Es darf nicht mehr als 0,05 g an Gewicht verlieren.

4. Man löse 3 g des bei 100° getrockneten Salzes in Wasser zu 500 ccm, messe 50 ccm der Lösung ab, setze einige Tropfen Kaliumchromatlösung und dann so viel Zehntel-Normalsilbernitratlösung zu, bis bleibende Rötung erfolgt. Es sollen hierzu nicht mehr als 30,9 ccm der Silberlösung gebraucht werden. Es scheidet sich Silberbromid aus. Zugleich scheidet sich aus dem Kaliumchromat rotes Silberchromat, $Ag_2CrO_4$, aus, das aber, so lange noch Ammoniumbromid in Lösung ist, beim Umrühren wieder verschwindet, indem es sich in Silberbromid und Ammoniumchromat umsetzt.

$$\underset{\substack{\text{Ammoniumbromid}\\ 97,96}}{NH_4Br} + \underset{\substack{\text{Silbernitrat}\\ 169,89}}{AgNO_3} = \underset{\text{Silberbromid}}{AgBr} + \underset{\text{Ammonium-nitrat}}{(NH_4)NO_3}$$

$$\underset{\text{Silber-chromat}}{Ag_2CrO_4} + \underset{\text{Ammonium-bromid}}{2\,NH_4Br} = \underset{\text{Silberbromid}}{2\,AgBr} = \underset{\text{Ammoniumchromat}}{(NH_4)_2CrO_4}$$

1 Molekül Silbernitrat fällt ein Molekül Ammoniumbromid.

1 ccm $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung enthält 0,016989 g Silbernitrat.

1 ccm $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung fällt 0,009796 g Ammoniumbromid.

In 50 ccm der Ammoniumbromidlösung sind 0,3 g Ammoniumbromid enthalten. Diese würden zur Fällung brauchen:

$$\begin{array}{ccccc} NH_4Br & & \text{ccm} & & NH_4Br \\ 0,009796 & : & 1 & = & 0,3 : x \end{array}$$

x = 30,62 ccm Zehntel-Normalsilbernitratlösung.

Das Arzneibuch gestattet 30,9 ccm, also 0,28 ccm mehr, weil es einen geringeren Gehalt von Ammoniumchlorid gestattet.

1 Molekül Silbernitrat = 169,89 fällt 1 Molekül Ammoniumchlorid = 53,5.



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0061-5 DFG

1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung fällt 0,00535 g Ammoniumchlorid. 0,3 g Ammoniumchlorid würden zur Fällung brauchen

$$NH_4Cl \quad ccm \quad NH_4Cl$$
$$0{,}00535 : 1 = 0{,}3 : x$$
$$x = 56{,}08 \text{ g } {}^1/_{10} \text{ Normal-Silbernitratlösung.}$$

Es würden also zur Fällung von 0,3 g Ammoniumchlorid 56,08 — 30,62 = 25,46 ccm mehr gebraucht, als zu 0,3 g Ammoniumbromid, und dieser Mehrverbrauch zeigt 100 % Ammoniumchlorid an.

Obiger vom Arzneibuch gestatteter Mehrverbrauch von 0,28 ccm entspricht daher:

$$25{,}46 : 100 = 0{,}28 : x$$
$$x = 1{,}1 \text{ \% Ammoniumchlorid.}$$

Diese Menge gestattet das Arzneibuch in 100 Teilen Ammoniumbromid.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Broms = 79,92.
Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,03.
Molekulargewicht des Ammonumbromids = 97,96

**1.** Wieviel 20 proz. Ammoniakflüssigkeit brauchen 70 g Brom zur Bildung von Ammoniumbromid?

3 Atome Brom brauchen 4 Moleküle Ammoniak.

$$3\,Br \quad 4\,NH_3 \quad Br$$
$$239{,}76 : 68{,}12 = 70 : x$$
$$x = 19{,}88 \text{ g Ammoniak.}$$

Diese Menge Ammoniak entspricht $5 \times 19{,}88 = 99{,}4$ g 20 proz. Ammoniakflüssigkeit. Um die Bildung des Bromstickstoffs (siehe beim Vorgang) zu vermeiden, wird etwas mehr Ammoniakflüssigkeit verwendet.

**2.** Wieviel Ammoniumbromid erhält man von 70 g Brom?

1 Atom Brom entspricht 1 Molekül Ammoniumbromid.

$$Br \quad NH_4Br \quad Br$$
$$79{,}92 : 97{,}96 = 70 : x$$
$$x = 85{,}8 \text{ g } NH_4Br.$$

## Aqua Amygdalarum amararum.

*Bittermandelwasser.*

Das Bittermandelwasser enthält $^1/_{10}$ % Cyanwasserstoff, CNH (Molek.-Gew. 27,02), teils frei, teils an Benzaldehyd (Benzal-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0062-1 DFG

dehyd-Cyanwasserstoff $C_6H_5 \cdot COH \cdot CNH$) gebunden und etwas Bittermandelöl (Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot COH$).

**Darstellung.** 1200 g bittere Mandeln zerstoße man zu einem groben Pulver, bringe das Pulver portionenweise unter die Presse und presse das fette Öl ohne Erwärmung möglichst ab. Die Preßkuchen bringe man wieder in ein mittelfeines Pulver und rühre dasselbe mit 2 Liter destillierten Wassers in einer Schüssel an, worauf man den Brei in eine geräumige Destillierblase bringt, die nur zur Hälfte damit angefüllt sein darf, und die so eingerichtet ist, daß man Wasserdämpfe hindurchstreichen lassen kann. Man setze nun die Destillierblase in den Dampfapparat und verbinde sie, indem man den Helm aufsetzt, mit dem Kühlapparat. Nachdem man 12 Stunden stehen gelassen, nehme man den Helm ab, rühre den Mandelbrei mit einem Holzstab um, setze den Helm wieder auf und setze eine Vorlage unter, in welcher sich 300 g Weingeist befindet. Das Ablaufrohr des Kühlrohres verlängere man durch ein Glasrohr, welches unter dem Weingeist der Vorlage mündet, damit die anfangs sich entwickelnden Dämpfe von Blausäure nicht verloren gehen. Ist alles so vorbereitet, so heize man den Dampfapparat an, lasse die Temperatur langsam bis gegen 60° steigen, worauf man stärker erhitzt, so daß die Destillation langsam von statten geht. Durch zeitweises Schließen der Dampfhähne verleihe man den Wasserdämpfen, welche durch den Mandelbrei hindurchströmen, eine etwas höhere Spannkraft. Nachdem 900 g mittels Wasserdampf überdestilliert sind, wechsle man die Vorlage, destilliere weitere 300 g ab. Letzteres wird als Nachlauf bezeichnet.

Man bestimme nun den Cyanwasserstoffgehalt des Destillats, indem man 25 ccm desselben mit 100 ccm Wasser verdünnt, 1 ccm Ammoniakflüssigkeit und 2 ccm Kaliumjodidlösung und unter fortwährendem Umrühren so lange Zehntel-Normal-Silbernitratlösung zusetzt, bis eine bleibende, weißliche Trübung entsteht.

Da 1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung 0,00544 g Cyanwasserstoff entspricht (siehe bei der Prüfung), so hat man nur nötig, die verbrauchten ccm Silberlösung mit 0,00544 und dieses Produkt mit 4 zu multiplizieren, um zu erfahren, wieviel Cyanwasserstoff in 100 ccm Bittermandelwasser enthalten sind. Man berechnet sodann unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts, wieviel Cyanwasserstoff 100 g Bittermandelwasser enthalten. Werden z. B. zum Titrieren von 25 ccm Bittermandelwasser 6 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung gebraucht, so enthalten 100 ccm desselben:

$$6 \times 0{,}005404 \times 4 = 0{,}1296 \text{ g Cyanwasserstoff.}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0063-6 DFG

Besitzt das Bittermandelwasser ein spezifisches Gewicht von 0,970, so wiegen 100 ccm 97,0 g, und die Gewichtsprozente berechnen sich:

$$97{,}0 : 0{,}1296 = 100 : x$$
$$x = 0{,}1336 \text{ g.}$$

Da das Bittermandelwasser 0,1 % Cyanwasserstoff enthalten soll, so sind in dem Destillate 0,1336 — 0,1 = 0,0336 % zuviel enthalten und dasselbe muß verdünnt werden, Man benutzt hierzu den Nachlauf. Nachdem man denselben mit ⅓ Teil Weingeist vermischt, bestimme man auf gleiche Weise wie oben den Cyanwasserstoffgehalt nach Prozenten. Derselbe betrage z. B. 0,04 %; er ist um 0,1 — 0,04 = 0,06 % zu gering. Um zu erfahren, wieviel von dem Nachlauf zu dem Destillate zugefügt werden muß, damit dasselbe 0,1 % Cyanwasserstoff enthalte, berechne man folgende Gleichung: Der zu geringe Prozentgehalt des Nachlaufs verhält sich zu dem zu hohen Prozentgehalt des Destillats wie das Gesamtgewicht des Destillats z. B. 800,0 zu x.

$$\overset{\text{zu gering}}{0{,}06} : \overset{\text{zu stark}}{0{,}0336} = 800 : x$$
$$x = 448 \text{ g.}$$

Es wären also 800 g des Destillats mit 448 g des Nachlaufs zu verdünnen, um ein Bittermandelwasser von 0,1 % Cyanwasserstoffgehalt zu erhalten.

| | | | % HCN | | HCN |
|---|---|---|---|---|---|
| Destillat | 800 g | mit | 0,1336 | besitzen | 1,0688 g |
| Nachlauf | 448 g | mit | 0,04 | besitzen | 0,1792 g |
| Gemisch | 1248 g | | | besitzen | 1,248 g |

**Vorgang.** Die bitteren Mandeln enthalten fettes Öl, Amygdalin und Emulsin. Das fette Öl muß durch Abpressen möglichst entfernt werden, weil es die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin hindert und das Bittermandelöl bei der Destillation zurückhalten würde. Das Amygdalin ist ein Glycosid, welches beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung des Ferments, Emulsin und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanwasserstoff, Benzaldehyd (Bittermandelöl) und Zucker zerfällt. Das Emulsin ist ein Eiweißstoff und sowohl in bitteren als süßen Mandeln enthalten.

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot COH} + \underset{\text{Zucker}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Cyanwasserstoff und Benzaldehyd bleiben aber nur zum kleineren Teil in freiem Zustand; beide verbinden sich zum größten Teil miteinander zu Benzaldehydcyanhydrin.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0064-2 DFG

$$C_6H_5 \cdot COH + HCN = C_6H_5 \cdot C\begin{cases} H \\ OH \\ CN \end{cases}$$

Benzaldehyd Cyanwasserstoff Benzaldehydcyanhydrin

Werden die vom fetten Öle befreiten, gepulverten, bitteren Mandeln der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, so geht mit letzteren freier Cyanwasserstoff und Benzaldehyd sowie Benzaldehydcyanhydrin über. Der Weingeistzusatz bewirkt ein Klarbleiben des Destillats. Da der Amygdalingehalt der bitteren Mandeln zwischen 2 bis 3 % wechselt, so wird auch der Cyanwasserstoffgehalt des Bittermandelwassers bei der Destillation verschieden ausfallen und muß daher reduziert werden.

Um den Cyanwasserstoff zu bestimmen, versetzt man zuerst mit Ammoniakflüssigkeit. Dieselbe bindet die freie Cyanwasserstoffsäure als Ammoniumcyanid (a) und zerlegt das Benzaldehydcyanhydrin zu Benzaldehyd und Ammoniumcyanid (b).

a) $$\underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Ammoniumcyanid}}{NH_4CN}$$

b) $$\underset{\text{Benzaldehydcyanhydrin}}{C_6H_5 \cdot C\begin{cases} H \\ OH \\ CN \end{cases}} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot COH} + \underset{\text{Ammoniumcyanid}}{NH_4CN}$$

Wird nun Zehntel-Normal-Silbernitratlösung tropfenweise hinzugefügt, so entsteht eine Ausscheidung von Silbercyanid

$$\underset{\text{Ammoniumcyanid}}{NH_4CN} + \underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} = \underset{\text{Cyansilber}}{AgCN} + \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{NH_4NO_3}$$

welches aber von dem vorhandenen Ammoniumcyanid beim Umschütteln unter Bildung der Doppelverbindung Cyansilber-Cyanammonium wieder gelöst wird

$$\underset{\text{Silbercyanid}}{AgCN} + \underset{\text{Ammoniumcyanid}}{NH_4CN} = \underset{\text{Cyansilber-Cyanammonium}}{AgCN \cdot CNNH_4}$$

Die beiden letzten Prozesse lassen sich in eine Formel zusammenfassen

$$\underset{\substack{\text{Silbernitrat} \\ 169,89}}{Ag\,NO_3} + \underset{\substack{\text{Ammoniumcyanid} \\ \text{entsprechend 2 Molek.} \\ HCN = 2 \,.\, 27,02}}{2\,NH_4CN} = \underset{\substack{\text{Cyansilber-} \\ \text{Cyanammonium}}}{AgCN \cdot NH_4CN} + \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{(NH_4)NO_3}$$

Der geringste Überschuß an Silber zerlegt das Doppelsalz, was sich durch bleibende Trübung bemerkbar macht. Um den Endpunkt der Reaktion deutlich sichtbar zu machen, setzt man Jodkaliumlösung zu. Statt Cyansilber bildet sich bei dem ersten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0065-8 DFG

Tropfen überschüssiger Silberlösung gelbes unlösliches Jodsilber.

**Eigenschaften.** Das Bittermandelwasser ist klar oder nur sehr schwach weißlich und besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,970 bis 0,980. Es darf Lackmuspapier kaum röten.

**Prüfung.**

**1.** Dasselbe soll blaues Lackmuspapier kaum röten (freie Säure).

**2.** Werden 10 ccm Bittermandelwasser mit 0,8 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung und einigen Tropfen Salpetersäure vermischt, und wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert, so muß das Filtrat den eigenartigen Geruch des Bittermandelwassers zeigen. Es darf auf weiteren Zusatz von Silbernitratlösung nicht mehr getrübt werden.

$$\underset{\substack{\text{Cyanwasserstoff}\\27{,}02}}{HCN} + \underset{\substack{\text{Silbernitrat}\\169{,}89}}{AgNO_3} = \underset{\text{Silbercyanid}}{AgCN} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

Das Silbernitrat fällt nur den freien Cyanwasserstoff. 1 Molekül Silbernitrat fällt 1 Molekül Cyanwasserstoff.

| Zehntel-Normal-Silbernitratlösung | | Silbernitrat |
|---|---|---|
| 1 ccm | enthält | 0,016989 g. |
| | | Cyanwasserstoff |
| 1 ccm | fällt | 0,02702 g. |
| 0,8 ccm | fällen | 0,8 × 0,02702 = 0,0216 g. |

Diese Menge freier Cyanwasserstoff darf in 10 ccm Bittermandelwasser enthalten sein. Ein größerer Gehalt läßt auf Zusatz von Cyanwasserstoff schließen.

**3.** Die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Cyanwasserstoff wird, wie oben bei der Darstellung des Bittermandelwassers angegeben, ausgeführt. Es sollen zum Titrieren von 25 ccm Bittermandelwasser 4,5 bis 4,8 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung nötig sein.

1 Molekül Silbernitrat = 169,89 entspricht 2 Molekülen Ammoniumcyanid = 2 Molekülen Cyanwasserstoff = 54,04 (siehe beim Vorgang).

| Zehntel-Normal-Silbernitratlösung | | Silbernitrat |
|---|---|---|
| 1 ccm | enthält | 0,016989 g (siehe oben) |
| | | Cyanwasserstoff |
| 1 ccm | entspricht | 0,005404 g |
| 4,5 ccm | entsprechen | 4,5 × 0,005404 = 0,0243 g. |
| 4,8 ccm | entsprechen | 4,8 × 0,005404 = 0,0259 g. |

Diese Menge Cyanwasserstoff soll in 25 ccm Bittermandelwasser enthalten sein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0066-4 DFG

Die Gewichtsprozente berechnen sich unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts:

$$\frac{0{,}0243 \times 100}{25 \cdot 0{,}970} = 0{,}099 \text{ bis}$$

$$\frac{0{,}025\,\text{g} \times 100}{25 \cdot 0{,}980} = 0{,}107 \text{ Prozent Cyanwasserstoff.}$$

**Aufbewahrung.** Das Bittermandelwasser muß vorsichtig in vor Licht geschützten Gläsern aufbewahrt werden. Durch das Licht wird nämlich die Zersetzung des Cyanwasserstoffs und die Oxydation des Benzaldehyds befördert. Aus dem Cyanwasserstoff kann unter Aufnahme von Wasser Ammoniumformiat entstehen.

$$\underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Ammoniumformiat}}{H \cdot COO(NH_4)}$$

Das Benzaldehyd wird durch Aufnahme von Sauerstoff zu Benzoesäure.

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot COH} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5 \cdot COOH}$$

Auch treten zuweilen 2 Moleküle Benzaldehyd zu Benzoin zusammen, welches sich aus dem Bittermandelwasser in gelben Kriställchen ausscheidet.

## Aqua Calcariae.

*Aqua Calcis. Calcaria soluta. Kalkwasser.*

### Kalkwasser.

Molekulargewicht von $Ca(OH)_2 = 74{,}11$.

**Darstellung.** In eine möglichst große Porzellanschale bringe man 50 g guten, gebrannten Kalk, am besten gebrannten Marmor, und besprenge ihn, am besten mit einer Spritzflasche, allmählich mit Wasser, indem man die einzelnen Stücke nur mit soviel Wasser benetze als sofort eingezogen wird. Sind die Stücke völlig trocken geworden und zeigt sich keine Dampfentwicklung mehr, so setze man wiederum langsam Wasser zu, bis sie unter Dampfentwicklung in Pulver zerfallen. Zu dem Löschen des Kalkes sollen ungefähr 200 g Wasser verwendet werden.

Den entstandenen Brei rühre man mit 2500 g Wasser gut an und bringe die Mischung in eine Flasche, die gut zu verschließen ist. Hat sich die Flüssigkeit nach etwa 6 Stunden geklärt, so gieße man die Flüssigkeit von dem ungelösten Calciumhydroxyd ab und füge zu dem Rückstande nochmals 2500 g Wasser. Nach wiederholtem guten Umschütteln lasse man absetzen. Zum Gebrauch wird das Kalkwasser filtriert.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0067-0

**Vorgang.** Wird Ätzkalk mit Wasser befeuchtet (gelöscht), so verwandelt er sich in Calciumhydroxyd.

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2}$$

Der zum Brennen benützte Kalkstein enthält neben Calciumkarbonat meistens auch noch Ton (Aluminiumsilikat) und verwitterten Feldspat (Aluminium-Kaliumsilikat). Beim Brennen wird letzteres in Calciumsilikat und Kaliumhydroxyd zerlegt. Diese kleinen Mengen Ätzkali befinden sich im ersten Auszuge gelöst und müssen daher entfernt werden.

**Eigenschaften.** Das Kalkwasser ist eine klare, farblose Flüssigkeit von alkalischer Reaktion. Das Kalkwasser enthält annähernd 0,15 % Calciumhydroxyd gelöst. Beim Erwärmen erleidet es eine Trübung, indem sich ein Teil des in warmem Wasser weniger löslichen Calciumhydroxyds abscheidet. Beim Erkalten wird es wieder klar. An der Luft nimmt das Kalkwasser Kohlendioxyd auf und überzieht sich mit einer Decke von Calciumkarbonat, weshalb es in einem gut verschlossenen Glase am besten mit Korkstopfen aufbewahrt wird.

**Prüfung.** Zur Gehaltsbestimmung versetze man 100 ccm Kalkwasser mit einigen Tropfen Phenolphhtaleinlösung und mit soviel Normalsalzsäure bis Entfärbung eintritt.

Es dürfen hierzu nicht weniger wie 4 ccm und nicht mehr wie 4,5 ccm Normal-Salzsäure nötig sein.

$$\underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}\\2\,.\,36{,}47}}{2\,HCl} + \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{hydroxyd}\\74{,}11}}{Ca(OH)_2} = CaCl_2 + 2\,H_2O$$

1 Molekül Chlorwasserstoffsäure entspricht demnach ½ Mol. Calciumhydroxyd.

1 ccm Normal-Salzsäure enthält 0,03647 g Chlorwasserstoff.
1 ccm Normal-Salzsäure sättigt 0,03705 g Calciumhydroxyd.
4 bis 4,5 ccm Normal-Salzsäure sättigen 4 bis 4,5 · 0,03705 = 0,1482 bis 0,1667 g Calciumhydroxyd.

## Aqua chlorata.

*Chlorum in Aqua. Chlorwasser.*

**Cl.**

Atomgewicht = 35,46.

**Darstellung.** Einen 500 g fassenden Stehkolben fülle man zu ¾ mit haselnußgroßen, durch Absieben von feinem Pulver befreiten Braunstein, schließe den Kolben mit einem paraffinierten, zweimal durchbohrten Korke, durch dessen eine Öffnung eine

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0068-6 DFG

Weltersche Sicherheitsröhre und durch dessen andere eine Gasleitungsröhre hindurchgeht. Letztere verbinde mit einer Waschflasche, in welcher sich wenig Wasser befindet, und leite das Gas aus dieser in ein vorgeschlagenes Glas, welches nur zur Hälfte mit ausgekochtem Wasser gefüllt ist, und mit einem Glasstopfen verschlossen werden kann. Ein gleiches, weiteres, mit Wasser teilweise gefülltes Glas halte man zum Vorschlagen bereit. Ist alles so vorbereitet, so schütte man durch die Weltersche Sicherheitsröhre rohe Salzsäure, so daß der Braunstein noch aus der Salzsäure herausragt. Wendet man eine ca. 30 proz. Salzsäure an, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorentwickelung stattfinden. Sobald sich nur mehr wenige Gasblasen im Waschwasser und in der vorgeschlagenen Flüssigkeit zeigen, stelle man den Stehkolben auf ein Sandbad und erwärme gelinde. Hat sich der obere Raum des Absorptionsgefäßes mit grünlichgelbem Chlorgas gefüllt, so nimmt man das Glas hinweg und leitet nun das Gas in das zweite Glas, während man das erste Glas mit dem Glasstopfen verschließt und tüchtig umschüttelt, bis das Chlor vom Wasser absorbiert ist. Der Raum über dem Wasser wird nun wieder farblos erscheinen, und sobald man den Stopfen öffnet, wird Luft mit Geräusch in das Glas strömen. Hat sich der leere Raum des zweiten Glases mit Chlorgas gefüllt, nehme man dasselbe hinweg, verschließe es mit dem Stopfen und leite nun wieder das Chlor in das erste Glas. Man schüttle das zweite Glas tüchtig um und setze das abwechselnde Einleiten des Gases in die beiden Gläser und das Schütteln derselben so lange fort, bis kein Gas mehr absorbiert wird, was man daran erkennt, daß der Raum über dem Wasser in dem Glase nach dem Schütteln mit grüngelbem Gase gefüllt bleibt und beim Öffnen des Stopfens keine Luft mehr eindringt. Man fülle sodann das Chlorwasser in dunkle, etwa 200 ccm fassende Gläser bis zur Mündung, verschließe diese sogleich mit Glasstopfen, verbinde sie mit feuchtem Pergamentpapier und hebe sie im Keller auf.

Die Flüssigkeit im Stehkolben gieße man von dem Braunstein ab, wasche letzteren mehrmals durch Auf- und Abgießen von Wasser aus, lasse das Wasser gut abfließen und hebe den Kolben samt Stopfen und Gasleitungsröhre zur nächsten Chlorentwickelung auf.

Die Chlorentwickelung, sowie das Abfüllen des Chlorwassers ist am besten an einem zugigen Orte im Freien vorzunehmen, da das Chlor sehr schädlich auf die Respirationsorgane wirkt. Als Gegenmittel für eingeatmetes Chlorgas atme man Weingeist- oder Ätherweingeistdampf ein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0069-4 DFG

Bei der Darstellung des Chlorwassers im Winter hat man darauf zu sehen, daß das vorgeschlagene Wasser keine zu niedrige Temperatur besitzt, indem sich bei $+1^0$ bis $+3^0$ Kristalle von Chlorhydrat, $Cl_2 + 10\,H_2O$, ausscheiden, welche die Glasröhre verstopfen. Man erwärmt daher im Winter das Wasser auf $+9^0$ bis $10^0$, weil es bei dieser Temperatur die größte Menge Chlorgas zu absorbieren vermag.

**Vorgang.** Kommt Mangansuperoxyd (Braunstein) mit Salzsäure zusammen, so löst sich ersteres in der Kälte ohne Chlorentwickelung zu Mangantetrachlorid; letzteres zerfällt aber beim Erhitzen in Manganchlorür und Chlor.

$$\underset{\substack{\text{Mangan-}\\\text{superoxyd}\\86{,}93}}{MnO_2} + \underset{\substack{\text{Chlorwasser-}\\\text{stoff}\\4\,.\,36{,}47}}{4\,HCl} = \underset{\substack{\text{Mangan-}\\\text{tetrachlorid}}}{MnCl_4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

$$\underset{\substack{\text{Mangan-}\\\text{tetrachlorid}}}{MnCl_4} = \underset{\substack{\text{Mangan-}\\\text{chlorür}}}{MnCl_2} + \underset{\substack{\text{Chlor}\\2\,.\,35{,}46}}{Cl_2}$$

**Eigenschaften.** Das Chlorwasser stellt eine klare, gelbgrüne, in der Wärme flüchtige, erstickend riechende Flüssigkeit dar, welche blaues Lackmuspapier nicht rötet, sondern bleicht. 1000 Teile enthalten 4 bis 5 Teile wirksames Chlor.

**Aufbewahrung.** Das Chlorwasser muß vor Luft und Licht geschützt aufbewahrt werden, weil das Chlor unter dem Einflusse des Tageslichts das Wasser zerlegt unter Bildung von Chlorwasserstoff und Freiwerden von Sauerstoff.

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}}}{2\,HCl} + \underset{\substack{\text{Sauer-}\\\text{stoff}}}{O}$$

**Prüfung.** 25 g Chlorwasser werden in eine wässerige Lösung von 1 g Kaliumjodid in 9 g Wasser eingegossen, wodurch eine dem Chlor äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird. Versetzt man nun mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung, so wird das Jod unter Bildung von Natriumjodid und Natriumtetrathionat gebunden. Es sollen hierzu 28,2 bis 35,3 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung gebraucht werden. Als Indikator wird Stärkelösung verwendet, welche mit dem Jod blaue Jodstärke bildet. Ist alles Jod gebunden, so verschwindet die Bläuung.

$$\underset{\substack{\text{Chlor}\\2\,.\,35{,}46}}{Cl_2} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{jodid}}}{2\,KJ} = \underset{\text{Jod}}{2\,J} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{chlorid}}}{2\,KCl}$$

$$\underset{\substack{\text{Natriumthiosulfat}\\2\,.\,248{,}22}}{2\,(Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O)} + \underset{\text{Jod}}{J_2} = \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{jodid}}}{2\,NaJ} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{tetrathionat}}}{Na_2S_4O_6} + \underset{\text{Wasser}}{10\,H_2O}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0070-5 DFG

1 Molekül Natriumthiosulfat bindet 1 Atom Jod, entsprechend 1 Atom Chlor.

| Zehntei-Normal-Natriumthiosulfat | | Natriumthiosulfat |
|---|---|---|
| 1 ccm | enthält | 0,024822 g |
| | | Chlor |
| 1 ccm | entspricht | 0,003546 g |

28,2 bis 35,3 ccm entsprechen 28,2 bis 35,3 × 0,003546 = 0,0999 bis 0,1253 g Chlor.

Diese Menge Chlor soll in 25 g Chlorwasser enthalten sein; 100 g Chlorwasser sollen 4 × 0,0999 bis 0,1253 = 0,399 bis 0,5007 g Chlor enthalten.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Chlors = 35,46.

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,47.

Wieviel 30 proz. Salzsäure braucht man theoretisch zur Entwickelung derjenigen Menge Chlor, welche zur Sättigung von 2 Liter Wasser bei 15° und 760 mm B nötig ist, wenn das Wasser 2,368 Volumina Chlor absorbiert und 1 Liter Chlorgas 3,008 g wiegt?

2 Liter Wasser absorbieren 2 × 2,368 = 4,736 Liter Chlorgas.

4,736 Liter Chlorgas wiegen 4,736 × 3,008 = 14,2458 g.

2 Moleküle Chlorwasserstoff entsprechen 1 Atom Chlor.

$$\begin{array}{ccccc} Cl & 2\,HCl & & Cl & \\ 35{,}46 & + 72{,}94 & = & 14{,}2458 & : x \\ & x & = & 29{,}2\ HCl. & \end{array}$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht 30 proz. Salzsäure:

$$30 : 100 = 29{,}2 : x$$
$$x = 97{,}33\ g.$$

## Aqua hydrosulfurata.

*Schwefelwasserstoffwasser.*

**$H_2S$ + aq.**

Molekulargewicht = 34,08.

**Darstellung.** Den dritten Teil eines Stehkolbens fülle man mit haselnußgroßen Stücken von arsenfreiem Schwefeleisen und füge soviel Wasser zu, daß es etwas über das Schwefeleisen steht. Den Kolben verschließe man mit einem paraffinierten, zweimal durchbohrten Stopfen. Durch die eine Öffnung geht ein Trichterrohr unter das Wasser im Kolben, in der anderen Öffnung befindet sich eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre, die mit einer Woulfschen Waschflasche, die ⅓ mit Wasser gefüllt ist, in Verbindung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0071-0 DFG

steht. Das eine Ende dieser Glasröhre geht nur durch den Stopfen des Kolbens, das andere Ende taucht in das Wasser der Waschflasche. Aus letzterer leitet man das Gas mittels einer Glasröhre in ein Glas, melches $^2/_3$ mit ausgekochtem und wieder erkalteten Wasser gefüllt ist.

Ist der Apparat auf diese Weise zusammengestellt, so gieße man durch die Trichterröhre so viel arsenfreie Salzsäure, bis nach dem Umschütteln des Kolbens eine gleichmäßige Gasentwickelung eintritt. Man leite so lange Schwefelwasserstoff in das Wasser, bis letzteres damit völlig gesättigt ist, was man daran erkennt, daß der Daumen nicht mehr angezogen wird, wenn man das Glas mit demselben verschließt und umschüttelt. Die Operation muß unter einem guten Abzug oder im Freien vorgenommen werden, da Schwefelwasserstoff schon in kleiner Menge giftig wirkt.

Das Schwefelwasserstoffwasser füllt man in kleine Gläser bis zum Rande, verschließt sie mit gut schließendem Korke und bewahrt sie umgekehrt in einem mit Wasser gefüllten Topfe gestellt an einem dunklen Orte auf.

**Vorgang.** Wird Schwefeleisen mit verdünnter Salzsäure zusammengebracht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff unter Bildung von Ferrochlorid

$$\underset{\text{Ferro-sulfid}}{FeS} + \underset{\text{Chlorwasser-stoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Ferro-chlorid}}{FeCl_2}$$

Enthält das Schwefeleisen Arsen, so entwickelt sich auch Arsenwasserstoff. Da dem Schwefeleisen stets etwas metallisches Eisen beigemengt ist, so wird auch eine geringe Menge Wasserstoffgas frei.

**Eigenschaften.** Das Schwefelwasserstoffwasser stellt eine klare, nach faulen Eiern riechende Flüssigkeit dar. Durch den Sauerstoff der Luft wird es leicht zersetzt, indem sich Schwefel ausscheidet und Wasser gebildet wird.

$$\underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Sauer-stoff}}{O} = \underset{\text{Schwefel}}{S} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Man benützt das Schwefelwasserstoffwasser als Reagens auf Schwermetallsalze, deren Lösungen teils in saurer Lösung wie Quecksilber, Antimon, Zinn, Blei, Kupfer, Wismut und auch Arsen (a), teils in alkalischer Lösung wie Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink (b) als Sulfide gefällt werden.

a) $$\underset{\text{Kupfer-sulfat}}{CuSO_4} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Kupfer-sulfid}}{CuS} + \underset{\text{Schwefel-säure}}{H_2SO_4}$$

b) $$\underset{\text{Ferrosulfat}}{FeSO_4} + \underset{\text{Ammonium-hydroxyd}}{2\,(NH_4OH)} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Ferro-sulfid}}{FeS} + \underset{\text{Ammonium-sulfat}}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0072-6 DFG

## Argentum nitricum.

*Silbernitrat.*

$AgNO_3$.

Molekulargewicht = 169,89.

**Darstellung.**

1. Aus chemisch reinem Silber. In eine geräumige Porzellanschale übergieße man 30 Teile metallisches reines Silber mit 80 Teilen reiner Salpetersäure von 1,190 spezifischem Gewichte (30 proz.) und erwärme die Mischung im Wasserbade, bis alles Silber gelöst ist. Die Abdampfschale bedecke man mit einer Glasschale, die konvexe Seite nach unten, um die kleinen Teilchen der Silberlösung zurückzuhalten, welche von den entweichenden Dämpfen fortgerissen werden. Ist alles Silber gelöst, so spüle man die untere Seite der Glasschale mit etwas Wasser ab, und dampfe die Silberlösung unter Umrühren im Sandbade zur Trockne ab. Die trockene Salzmasse bringe man über freiem Feuer zum Schmelzen, schmelze unter Umrühren, bis sich keine roten Dämpfe mehr entwickeln, und gieße die geschmolzene Masse in eine polierte Eisenform aus.

2. Aus kupferhaltigem Silber. In einem Kolben mit Trichter erwärme man einen Teil Werksilber (kupferhaltiges Silber) mit 80 Teilen 25 proz. Salpetersäure auf dem Sandbade, bis alles Metall aufgelöst ist, worauf man die Lösung in eine Porzellanschale zur Verjagung der überschüssigen Säure zur Trockne verdampft und die trockene Masse so lange schmilzt, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen und die Masse ruhig schmilzt. Ist dieses der Fall, so lasse man die Flüssigkeit in der ganzen Schale herumfließen, damit die Masse nicht auf einen Klumpen erstarre und dadurch ein zerspringen der Schale veranlaßt, stoße nach dem Erkalten die Masse von der Schale los, behandle sie mit warmem Wasser und filtriere. Das Filtrat prüfe man auf Kupfer, indem man es mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, womit es sich nicht mehr bläuen darf. Ist das Filtrat kupferfrei, so wird es mit Salpetersäure angesäuert zur Trockne verdampft, dann geschmolzen und die geschmolzene Masse in eine polierte Eisenform ausgegossen.

Will man kristallisiertes Silber darstellen, so löse man die geschmolzene Masse in Wasser, verdampfe die Lösung auf dem Sandbade zur Kristallhautbildung, dann im Wasserbade so weit ein, daß ein herausgenommener Tropfen erstarrt und lasse an einem dunklen Orte vor Staub geschützt kristallisieren. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter und lasse sie vor Licht und Staub geschützt bei gewöhnlicher Temperatur trocknen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0073-2 DFG

Salpeterhaltiges Silbernitrat, Argentum nitricum cum Kalio nitrico wird durch Mischen und Zusammenschmelzen von 1 Teil Silbernitrat mit 2 Teilen Kaliumnitrat dargestellt.

**Vorgang.**

**1.** Wird Silber in Salpetersäure gelöst, so löst sich Silbernitrat auf und Stickoxyd wird frei, das aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Silber}\\3\,.\,107{,}88}}{3\,Ag} + \underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\4\,.\,63{,}02}}{4\,HNO_3} = \underset{\substack{\text{Silbernitrat}\\3\,.\,169{,}89}}{3\,AgNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{NO}$$

**2.** Wird kupferhaltiges Silber in Salpetersäure gelöst, so löst sich Silbernitrat und Kupfernitrat auf. Wird dieses Gemenge geschmolzen, so bleibt das Silbernitrat unzersetzt, während das Kupfernitrat in Kupferoxyd, salpetrige Säure und Sauerstoff zerfällt.

$$\underset{\text{Kupferoxyd}}{Cu(NO_3)_2} = \underset{\substack{\text{Kupfer-}\\\text{oxyd}}}{CuO} + \underset{\substack{\text{Salpetrige}\\\text{Säure}}}{N_2O_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst sich Silbernitrat auf und Kupferoxyd bleibt ungelöst.

**Eigenschaften.** Das Silbernitrat stellt weiße, durchscheinende, bei ungefähr 200° schmelzende Stückchen von kristallinisch strahligem Bruch, in ungefähr 0,6 Teilen Wasser und in ungefähr 14 Teilen Weingeist löslich.

Die wässerige Lösung gibt mit Salzsäure einen weißen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid, der sich in Ammoniakflüssigkeit leicht löst, in Salpetersäure dagegen unlöslich ist.

Die Lösung von 1 Teil Silbernitrat in 3 Teilen Ammoniakflüssigkeit muß farblos sein. Eine blaue Lösung würde Kupfersalze, eine trübe Lösung Blei- und Wismutsalze anzeigen.

Die wässerige Lösung muß neutral sein (frei von Salpetersäure). Setzt man zu 5 ccm der wässerigen Lösung (1 + 19) in der Siedehitze Salzsäure in geringem Überschuß, so scheidet sich Silberchlorid aus. Die von dem Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit darf beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen, widrigenfalls Alkalisalze zugegen wären.

Gehaltsbestimmung des salpeterhaltigen Silbernitrats. Man löse 1 g des Präparats in 10 ccm Wasser, versetze die Lösung mit 20 ccm Zehntel-Normal-Natriumchloridlösung, füge einige Tropfen Kaliumchromatlösung als Indikator zu, und dann so viel Zehntel-Normal-Silbernitratlösung, bis die Färbung bleibend rot erscheint. Es sollen hierzu 0,5 bis 1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung gebraucht werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0074-8 DFG

1 Molekül Silbernitrat entspricht 1 Molekül Natriumchlorid.

$$\underset{\substack{\text{Silber-}\\\text{nitrat}\\169,89}}{AgNO_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{chlorid}\\58,46}}{NaCl} = \underset{\substack{\text{Silber-}\\\text{chlorid}}}{AgCl} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{nitrat}}}{NaNO_3}$$

Da gleiche Raumteile $^1/_{10}$ Normal-Lösungen einander gleichwertig sind, so werden 20 — 0,5 bis 1 = 19,5 bis 19 ccm Zehntel-Normal-Natriumchloridlösung zur Fällung von 1 g Silbernitrat gebraucht werden.

1 ccm Zehntel - Normal - Natriumchloridlösung enthält 0,005846 g Natriumchlorid.

1 ccm Zehntel - Normal - Natriumchloridlösung entspricht 0,016989 g Silbernitrat.

19 bis 19,5 ccm Zehntel-Normal-Natriumchloridlösung entsprechen 19 bis 19,5 × 0,016989 = 0,322 bis 0,331 g Silbernitrat.

Diese Menge soll in 1 g des Präparates enthalten sein, in 100 g des Präparates also 32,2 bis 33,1 % Silbernitrat.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Silbers = 107,88.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,12.

Molekulargewicht des Silbernitrats = 169,89.

**1.** Wieviel Gramm 25 proz. Salpetersäure brauchen 30 g reines Silber zur Lösung?

3 Atome Silber brauchen 4 Moleküle Salpetersäure zur Lösung.

$$\begin{array}{ccccc} 3\,Ag & & 4\,HNO_3 & & Ag \\ 323,64 & : & 252,08 & = & 30 : x \end{array}$$

$$x = 23,37\text{ g } HNO_3.$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht 4 × 23,37 = 93,48 g 25 proz. Salpetersäure.

**2.** Wieviel Silbernitrat erhält man von 30 g Silber?

1 Atom Silber entspricht 1 Molekül Silbernitrat.

$$\begin{array}{ccccc} Ag & & AgNO_3 & & Ag \\ 107,88 & : & 169,89 & = & 30 : x \end{array}$$

$$x = 47,2\text{ g } AgNO_3.$$

## Baryum carbonicum.

*Baryumkarbonat.*

**$BaCO_3$.**

Molekulargewicht = 197,37.

**Darstellung.** In einem Zylinderglase löse man 30 g kristall. Baryumchlorid in 250 ccm Wasser und füge eine kalte Lösung von 10 g Ammoniumkarbonat in 20 Teilen Wasser und 20 Teilen Am-



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0075-4 DFG

moniakflüssigkeit unter Umrühren hinzu. Den Niederschlag von Baryumkarbonat lasse man gut absetzen, wasche ihn zuerst durch Auf- und Abgießen von Wasser aus, sammle ihn auf einem leinenen Kolatorium und wasche ihn solange mit Wasser aus, bis das Waschwasser nach Ansäuern mit Salpetersäure keine Trübung mehr erleidet. Ist dieses der Fall, so trockne man bei gelinder Wärme.

**Vorgang.** Wird die Baryumchloridlösung mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat in Wasser und Ammoniakflüssigkeit versetzt, so scheidet sich Baryumkarbonat aus und Ammoniumchlorid ist in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Baryumchlorid}\\ 2\,.\,244{,}32}}{2\,(BaCl_2 \cdot 2\,H_2O)} + \underset{\substack{\text{Ammoniumkarbonat}\\ 157{,}12}}{(NH_4)HCO_3 \cdot NH_2CO_2NH_4} + \underset{\substack{\text{Ammoniak}\\ 17{,}03}}{NH_3} = \underset{\substack{\text{Baryum-}\\ \text{karbonat}\\ 2\,.\,197{,}37}}{2\,BaCO_3} + \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\ \text{chlorid}}}{4\,NH_4Cl}.$$

Das Auswaschen des Niederschlags muß so lange fortgesetzt werden, bis alles Ammoniumchlorid entfernt ist, was man daran erkennt, daß Silbernitratlösung keine weiße Fällung von Silberchlorid erzeugt.

**Eigenschaften.** Das Baryumkarbonat stellt ein weißes, geruch- und geschmackloses, in Wasser kaum lösliches Pulver dar. In kohlensäurehaltigem Wasser ist es etwas löslich. Am Platindraht in die nicht leuchtende Flamme gebracht, färbt es die Flamme gelbgrün. Die salzsaure Lösung gibt mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen, in Säure unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat, ebenso mit Calciumsulfatlösung. Aluminium-, Chrom- und Eisensalze werden vom Baryumkarbonat als Hydroxyde gefällt, während Mangan-, Zink-, Kalk- und Magnesiumsalze nicht gefällt werden. Man benützt deshalb geschlämmtes Baryumkarbonat in der Analyse zur Trennung dieser Metalle.

**Prüfung.** Baryumkarbonat löst sich in verdünnter Salzsäure als Baryumchlorid unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

$$\underset{\substack{\text{Baryum-}\\ \text{karbonat}}}{BaCO_3} + \underset{\substack{\text{Chlorwasser-}\\ \text{stoff}}}{2\,HCl} = \underset{\substack{\text{Baryum-}\\ \text{chlorid}}}{BaCl_2} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}.$$

**2.** Wird die salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt, mit Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich Baryumsulfat aus. Wird letzteres abfiltriert und das Filtrat mit Weingeist versetzt, so muß es klar bleiben, und beim Abdampfen des Filtrats darf nur ein ganz geringer Rückstand bleiben (Alkalien und alkalische Erden).

**3.** Wird 1 g Baryumkarbonat in 19 ccm verdünnter Salzsäure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0076-0 DFG

gelöst, so darf Schwefelwasserstoffwasser keine dunkle Fällung geben (Metalle), auch darf die Lösung mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und Schwefelammonium nicht dunkel gefällt werden (Eisen).

4. Löst man 1 g Baryumkarbonat in 19 g verdünnter Salpetersäure, so darf Silbernitratlösung keine Trübung geben (Baryumchlorid).

5. Wird 1 g Baryumkarbonat in 10 ccm verdünnter Essigsäure gelöst, 1 Tropfen Indigolösung und einige ccm Schwefelsäure zugesetzt, so darf die blaue Farbe der Lösung beim Erwärmen nicht verschwinden (Salpetersäure).

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des krist. Baryumchlorids = 244,32.
Molekurlargewicht des Ammoniumkarbonats = 157,12.
Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,03
Molekulargewicht des Baryumkarbonats = 197,37.

1. Wieviel Ammoniumkarbonat und Ammoniakflüssigkeit brauchen 30 g krist. Baryumchlorid zur Fällung?

2 Moleküle Baryumchlorid brauchen 1 Molekül Ammoniumkarbonat und 1 Molekül Ammoniak.

$$2\,(BaCl_2 \cdot 2\,H_2O) \quad NH_4 \cdot HCO_3 \cdot NH_2 \cdot CO_2 \cdot NH_4$$
$$488{,}64 \quad : \quad 157{,}12 = 30 \quad : \quad x$$
$$x = 9{,}64\ g \text{ Ammoniumkarbonat.}$$

$$NH_3$$
$$488{,}64 : 17{,}03 = 30 : x.$$
$$x = 1{,}04\ g\ NH_3.$$

Diese Menge Ammoniak entspricht 10,4 g 10 proz. Ammoniakflüssigkeit.

2. Wieviel Baryumkarbonat erhält man von 30 g krist. Baryumchlorid.

1 Molekül Baryumchlorid entspricht 1 Molekül Baryumkarbonat.

$$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O \quad BaCO_3$$
$$244{,}32 : 197{,}37 = 30 : x$$
$$x = 24{,}2\ g\ BaCO_3.$$

## Bismutum subgallicum.

*Basisches Wismutgallat. Wismutsubgallat. Dermatol.*

$$C_7H_5O_5 \cdot Bi(OH)_2 = C_6H_2(OH)_3CO_2 \cdot Bi(OH)_2.$$
Molekulargewicht = 411,1

**Darstellung.** 90 g kristallisiertes Wismutnitrat (Darstellung siehe bei Bismutum subnitricum) löse man in 180 g Eisessig,



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0077-6 DFG

verdünne die Lösung mit 1200 g Wasser und filtriere. Andererseits löse man 30 g Gallussäure in 1200 g Wasser unter Erwärmen auf und füge die 40° bis 50° warme Lösung unter Umrühren zur Wismutnitratlösung. Den gelben Niederschlag lasse man absetzen und wasche denselben durch mehrmaliges Auf- und Abgießen mit Wasser von 40° bis 50°. Man sammle den Niederschlag nun auf einem Filter und wasche solange mit lauwarmem Wasser nach, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert und das Filtrat Lackmuspapier nicht mehr rötet. Den gut abgetropften Niederschlag bringe man auf poröse Tonplatten und trockne ihn bei 30° bis 35°.

**Vorgang.** Wird eine Lösung von Wismutnitrat mit einer Lösung von Gallussäure versetzt, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von basischem Wismutgallat aus und Salpetersäure geht in die Flüssigkeit.

$$\underset{\substack{\text{Wismtnitrat}\\ 484{,}1}}{Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Gallussäure}\\ 188{,}06}}{C_6H_2 \cdot (OH)_3 \cdot COOH \cdot H_2O}$$

$$= \underset{\substack{\text{Basisches Wismutgallat}\\ 411{,}1}}{C_6H_2 \cdot (OH)_3 \cdot COOBi(OH)_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

**Eigenschaften.** Das basische Wismutgallat stellt ein zitronengelbes, amorphes, geschmack- und geruchloses Pulver dar, das in Äther, Wasser und Weingeist unlöslich ist, beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen und beim Glühen einen graugelben Rückstand von Wismutoxyd hinterläßt.

**Prüfung.**

**1.** Beim Schütteln von 0,1 g basischem Wismutgallat mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser entsteht ein schwarzer Niederschlag von Wismutsulfid und Gallussäure ist in Lösung; die filtrierte, zum Kochen erhitzte und wieder erkaltete Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung blauschwarz (Reaktion auf Gallussäure).

**2.** Man verascht 1 g des Präparates in einem Porzellantiegel, löst das zurückbleibende Wismutoxyd in Salpetersäure und verdünnt mit Wasser auf 20 ccm. Man versetze je 5 ccm dieser Lösung

a) mit 1 Tropfen Baryumnitratlösung,

b) mit 1 Tropfen Silbernitratlösung,

c) mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure; es darf keine Veränderung entstehen,

d) mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und filtriere. Das Filtrat sei farblos.

ad a) Schwefelsäure erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0078-2 DFG

ad b) Chloride erzeugen eine weiße Fällung von Silberchlorid.

ad c) Blei und Calciumsalze geben eine weiße Fällung von Bleisulfat bzw. Calciumsulfat.

ad d) Überschüssiges Ammoniak scheidet Wismuthydroxyd aus. Ist das Filtrat blau, so ist Kupfer zugegen, das sich als Kupfernitrat-Ammoniak, $Cu(NO_3)_2 + 4\,NH_3$, auflöst.

$$\underset{\text{Wismutnitrat}}{Bi(NO_3)_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{3\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Wismut-hydroxyd}}{HBiO_2} + \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{3\,(NH_4)NO_3}$$

**3.** Man löse 1 g basisches Wismutgallat in 5 ccm Natronlauge. Die Lösung sei klar; die braunrote Lösung erwärme man mit einem Gemische von je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver. Es darf sich kein Ammoniak entwickeln. — Zink und Natronlauge entwickeln Wasserstoff. Eisen dient nur zur Beförderung des Prozesses. Ist Salpetersäure zugegen, so wird diese durch den Wasserstoff zu Ammoniak reduziert.

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Zinkoxyd-natrium}}{Zn(ONa)_2} + \underset{\text{Wasser-stoff}}{H_2}$$

$$\underset{\text{Salpeter-säure}}{HNO_3} + \underset{\text{Wasser-stoff}}{8\,H} = \underset{\text{Am-moniak}}{NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

**4.** Man mische 1 g des Präparates mit 3 ccm Zinnchlorürlösung; es soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht eintreten. Arsenverbindungen werden zu metallischem Arsen reduziert unter Bildung von Zinnchlorid.

**5.** Man schüttle 1 g des Präparats mit 10 ccm Weingeist, filtriere und verdampfe das Filtrat. Es darf höchstens 1 mg Rückstand bleiben (freie Gallussäure durch größeren Rückstand).

**6.** Man erhitze 0,5 g des Präparats in einem nicht zu kleinen Porzellantiegel, den man mit einem Uhrglas überdeckt, über einer kleinen Flamme derart, daß sich der Boden des Tiegels 6 bis 8 cm über der Flamme befindet. Nachdem die Masse eine dunklere Farbe angenommen hat, wird die Flamme entfernt und das Uhrglas ein wenig gehoben. Die Masse verglimmt, indem man das Uhrglas abwechselnd auflegt und wieder abhebt. Nach vollständigem Verglimmen erhitzt man allmählich bis zum Glühen. Der Rückstand wird in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand geglüht. Der Rückstand muß mindestens 0,26 g betragen, was einem Gehalt von 46,6 % Wismut entspricht.

2 Moleküle basisches Wismutgallat = $2 \cdot 411{,}1$ entsprechen 1 Molekül Wismutoxyd = 464.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0079-0 DFG

0,5 g des Präparats geben:

$$822{,}2 : 464 = 0{,}5 : x$$

$$x = 0{,}28 \text{ g Wismutoxyd.}$$

Wenn 0,5 g des Präparats 0,26 g Wismutoxyd hinterlassen, so entsprechen 100 g desselben $0{,}26 \times 200 = 52$ % Wismutoxyd. Da 1 Molekül Wismutoxyd = 464, 2 Atomen Wismutoxyd = $2 \cdot 268$ entspricht, so entsprechen 52 % Wismutoxyd = $\frac{416 \times 52}{464} = 46{,}6$ % Wismut.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Wismutnitrats = 484,1.
Molekulargewicht der Gallussäure = 188,06.
Molekulargewicht des basischen Wismutgallats = 411, 1.

---

**1.** Wieviel Gallussäure braucht man zur Fällung von 90 g kristallisiertem Wismutnitrat?

1 Molekül Wismutnitrat braucht 1 Molekül Gallussäure.

$$Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O \quad C_7H_6O_5$$
$$484{,}1 \quad : \quad 188{,}06 = 90 : x$$
$$x = 34{,}96 \text{ g } C_7H_6O_5$$

**2.** Wieviel basisches Wismutgallat geben 90 g Wismutnitrat?

1 Molekül Wismutnitrat entspricht 1 Molekül basischem Wismutgallat.

$$Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O \quad C_7H_5O_5 \cdot Bi(OH)_2$$
$$484{,}1 \quad : \quad 411{,}1 = 90 : x$$
$$x = 76{,}42 \text{ g } C_7H_5O_5 \cdot Bi(OH)_2$$

## Bismutum subnitricum.

*Magisterium Bismuti. Basisches Wismutnitrat. Wismutsubnitrat.*

**Ein Gemenge von $Bi(NO_3) \cdot (OH)_2$ und $BiO \cdot NO_3 + BiO \cdot OH$**

**Darstellung.** 125 g rohe Salpetersäure vermische man mit 125 g Wasser, erwärme die Flüssigkeit auf 75° bis 90°, entferne dann die Feuerung und trage ohne Unterbrechung in kleinen Portionen 50 g grobgepulvertes Wismutmetall ein. Da sich bei der Auflösung desselben eine große Menge brauner Dämpfe von Stickstoffdioxyd entwickelt, so muß die Operation im Freien vorgenommen werden. Wird die Reaktion stürmisch, so trage man erst dann wieder eine kleine Menge des Metalls ein, wenn das Aufschäumen aufgehört. Findet zuletzt nur mehr eine geringe Einwirkung der Säure auf das Metall statt, so erwärme man, bis nahe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0080-0 DFG

zu alles Metall gelöst ist. Man lasse dann erkalten, gieße die Flüssigkeit von dem geringen grauweißen Bodensatze in eine Glasflasche ab und lasse einige Tage stehen. bis die Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hat, worauf man durch Glaswolle in eine Porzellanschale filtriert und das Filtrat so weit eindampft, bis ein paar Tropfen auf ein Uhrglas gebracht nach dem Erkalten Kristalle abscheiden. Ist dieses der Fall, so lasse man die Flüssigkeit einen Tag an einem kühlen Orte zur Kristallisation stehen, gieße sodann die Mutterlauge ab und dämpfe letztere nochmals zur Kristallisation ein. Die vereinigten Kristalle sammle man auf einem Glastrichter, dessen Abflußröhre lose mit Glaswolle verstopft ist, wasche sie einige Male mit salpetersäurehaltigem Wasser (2 Teile Salpetersäure auf 7 Teile Wasser) ab und trockne sie bei gewöhnlicher Temperatur. Die Kristalle werden ungefähr 100 g betragen.

1 Teil dieser Kristalle zerreibe man in einem Porzellanmörser gleichmäßig mit 4 Teilen Wasser und trage das Gemisch unter beständigem Umrühren in 21 Teile siedendem Wasser, welches sich in einem Topfe befindet, ein. Um alles Wismutnitrat in das heiße Wasser zu bringen, spült man zuletzt den Pistill und die Porzellanschale mit diesem heißen Wasser nach. Nachdem man mit einem Glasstabe einige Zeit umgerührt hat, lasse man den Niederschlag absetzen, gieße die Flüssigkeit, nachdem sie halb erkaltet ist, klar ab und bringe den Niederschlag auf ein doppeltes Papierfilter oder auf ein leinenes, angefeuchtetes Koliertuch. Man lasse die Flüssigkeit abtropfen, wasche den Niederschlag mit seinem etwa gleichen Raumteil kalten Wassers aus, presse ihn, nachdem die Flüssigkeit abgelaufen, gelinde aus, und bringe ihn mittels eines Horn- oder Porzellanspatels von dem Filter oder Koliertuch in eine flache Porzellanschale und trockne ihn bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur an einem dunklen Orte. 10 Teile neutrales Wismutnitrat liefern ungefähr 6 Teile basisches Salz.

**Vorgang.** Wird Wismutmetall mit Salpetersäure erwärmt, so löst es sich als Wismutnitrat und nach dem Verdampfen der Lösung kristallisiert neutrales Wismutnitrat mit 5 Molekülen Kristallwasser. Bei der Lösung des Metalls wird Stickoxyd frei, welches aus der Luft Sauerstoff anzieht und als Stickstoffdioxyd in roten Dämpfen entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Wismut}\\ 2.208,0}}{2\,Bi} + \underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\ 8.63,02}}{8\,HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O} = \underset{\substack{\text{Wismutnitrat}\\ 2.484,1}}{2\,[Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O]} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO}$$

Das Wismutmetall ist meist mit Arsen, Antimon, Blei, Kupfer und Eisen verunreinigt. Die fremden Metalle bleiben beim

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0081-6 DFG

Kristallisieren des Wismutnitrats als Nitrate in der Mutterlauge. Das Arsen wird beim Erwärmen mit Salpetersäure zu Arsensäure oxydiert und diese setzt sich mit dem Wismutnitrat in Wismutarseniat um. Dieses ist in Wismutnitratlösung, welche wenig freie Salpetersäure enthält, nahezu unlöslich und wird durch Absetzenlassen und Filtrieren entfernt.

$$\underset{\text{Arsensäure}}{H_3AsO_4} + \underset{\text{Wismutnitrat}}{Bi(NO_3)_3} = \underset{\text{Wismutarseniat}}{BiAsO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3\,HNO_3}$$

Je nach der Temperatur und Konzentration der Fällung wird die Zusammensetzung des Subnitrats verschieden sein. Bei niedriger Temperatur wird das Präparat der Formel $BiNO_3 \cdot (OH)_2$ entsprechen.

$$\underset{\text{Bismutnitrat}}{Bi(NO_3)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Basisches Bismutnitrat}}{BiNO_3(OH)_2} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3}$$

Bei höherer Temperatur spalten sich aus zwei dieser Moleküle Wasser und Salpetersäure ab und man erhält ein Salz von der Formel:

$$BiO \cdot NO_3 + BiO \cdot OH.$$

Das Präparat des Arzneibuches dürfte ein Gemenge beider Verbindungen bei wechselndem Verhältnis darstellen.

Die salpetersäurehaltige Flüssigkeit löst einen Teil Wismutnitrat auf. Die Fällung des basischen Salzes muß durch siedendes Wasser geschehen, weil sich dadurch der Niederschlag in kleineren Kristallen und dichter abscheidet und sich schneller absetzt. Auch darf das Auswaschen des Niederschlags nur mit wenig Wasser geschehen, weil sich derselbe durch viel Wasser zersetzt und in eine noch basischere Verbindung übergeht. Das Trocknen darf bei keiner höheren Temperatur als 30° stattfinden, weil das Präparat sonst Wasser verliert.

**Eigenschaften.** Das basische Wismutnitrat stellt ein weißes, mikrokristallinisches, sauer reagierendes Pulver dar. Basisches Wismutnitrat färbt sich beim Übergießen mit Schwefelwasserstoffwasser schwarz (Wismutsulfid), beim Erhitzen entwickeln sich gelbrote Dämpfe (salpetrige Säure).

**Prüfung.**

**1.** 100 Teile basisches Wismutnitrat hinterlassen beim Glühen unter Entwicklung gelbroter Dämpfe von Stickstoffdioxyd 79 bis 82 Teile Wismutoxyd. Die theoretische Ausbeute an Wismutoxyd beträgt, wenn das Präparat der Formel $Bi(NO_3) \cdot (OH)_2$ entspricht, da 2 Moleküle basisches Wismutnitrat $= 2 \cdot 304{,}01$ 1 Molekül Wismutoxyd, $Bi_2O_3 = 464$ entsprechen:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0082-2 DFG

$$2 \cdot 304{,}01 : 464 = 100 : x$$
$$x = 76{,}3 \text{ Teile Wismutoxyd.}$$

Das Arzneibuch gestattet also eine noch etwas basischere Verbindung.

2. Man löse 0,5 g des Präparats bei gewöhnlicher Temperatur in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure. Es löst sich Wismutsulfat und Salpetersäure wird frei. Bei Gegenwart von basischem Wismutkarbonat findet Kohlensäureentwicklung statt. Bleisalze und Calciumsalze bleiben ungelöst.

3. Je die Hälfte der Sulfatlösung versetze man

a) mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und filtriere; das Filtrat sei farblos;

b) mit Schwefelwasserstoffwasser nach Verdünnen mit Wasser, filtriere und verdampfe das Filtrat. Es darf höchstens 0,004 Rückstand bleiben.

ad a) Es scheidet sich Wismuthydroxyd aus; ist Kupfer zugegen, so ist das Filtrat blau, indem Kupfer-Ammoniumsulfat, $CuSO_4 + 4\,NH_3$, in Lösung geht.

ad b) Es scheidet sich Wismutsulfid aus. Salze der Alkalien und alkalische Erden bleiben beim Verdunsten des Filtrats zurück.

4. Wird 1 g des basischen Wismutnitrats erhitzt, bis sich keine gelbroten Dämpfe entwickeln, so bleibt Wismutoxyd zurück. Wird der Rückstand in wenig Salzsäure gelöst, wobei sich Wismutchlorid bildet und diese Lösung nach dem Vermischen mit zwei Raumteilen Zinnchlorürlösung innerhalb 1 Stunde stehen gelassen, so darf keine dunkle Fällung entstehen, herrührend von Arsenverbindungen, aus denen sich metallisches Arsen abscheidet.

5. Man löse 0,5 g des Präparats in 5 ccm Salpetersäure. Es muß eine klare Lösung geben. Eine trübe Lösung würde von Arseniaten herrühren. Je die Hälfte dieser Lösung versetze man

a) mit 0,5 ccm Silbernitratlösung; sie darf höchstens opalisierend getrübt werden. Salzsäure würde eine weiße Trübung von Silberchlorid geben;

b) mit der gleichen Menge Wasser und 5 ccm Baryumnitratlösung; es darf keine Trübung entstehen. Schwefelsäure erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

6. Man erwärme das Salz mit überschüssiger Natronlauge Sind Ammoniumsalze zugegen, so entwickelt sich Ammoniak.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Wismuts = 208,0.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,02.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0083-8 DFG

Molekulargewicht des Wismutnitrats = 484,71.

Molekulargewicht des basischen Wismutnitrats = 304, 01.

**1.** Wieviel 32,36 proz. Salpetersäure braucht man theoretisch zur Lösung von 50 g Wismutmetall?

1 Atom Wismut braucht 4 Moleküle Salpetersäure.

$$\text{Bi} \quad 4\text{HNO}_3$$
$$208{,}0 : 252{,}08 = 50 : x$$
$$x = 60{,}6 \text{ g } \text{HNO}_3.$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht 32,36 proz. Säure:

$$32{,}36 : 100 = 60{,}6 : x$$
$$x = 187{,}26 \text{ g}.$$

**2.** Wieviel neutrales Wismutnitrat geben 50 g Wismutmetall?

1 Atom Wismut entspricht 1 Molekül neutrales Wismutnitrat.

$$\text{Bi} \quad \text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\,\text{H}_2\text{O}$$
$$208 : 484{,}1 = 50 : x$$
$$x = 116{,}3 \text{ g } \text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\,\text{H}_2\text{O}.$$

**3.** Wieviel basisches Wismutnitrat von der Zusammensetzung $\text{Bi(NO}_3) \cdot (\text{OH})_2$ erhält man von 100 g Wismutnitrat?

1 Molekül Wismutnitrat entspricht 1 Molekül basisches Wismutnitrat.

$$\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\,\text{H}_2\text{O} \quad \text{Bi(NO}_3) \cdot (\text{OH})_2$$
$$484{,}1 : 304{,}01 = 100 : x$$
$$x = 62{,}61 \text{ g } \text{Bi(NO}_3) \cdot (\text{OH})_2$$

In Wirklichkeit erhält man nur etwa 50 g ,weil eine gewisse Menge neutrales Wismutnitrat durch die freie Salpetersäure in Lösung bleibt.

## Bismutum subsalicylicum.

*Basisches Wismutsalicylat. Wismutsubsalicylat.*

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} -\text{OH} \\ -\text{COOBiO}. \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 361.

**Darstellung.** Man löse 25g kristallisiertes Wismutnitrat (Darstellung siehe bei Bismutum subnitricum) in 60 g verdünnter Essigsäure, verdünne mit 200 g Wasser, filtriere und gieße das Filtrat unter Umrühren in ein Gemisch von etwa 85 g Ammoniakflüssigkeit und 300 g Wasser, so daß nach der Fällung das Ammoniak noch vorwaltet, so daß also rotes Lackmuspapier gebläut

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0084-4 DFG

wird. Man lasse einige Zeit stehen, rühre gut um, lasse den Niederschlag gut absetzen und wasche denselben durch Auf- und Abgießen mit Wasser so lange aus, bis eine Probe der Flüssigkeit mit koncentr. Schwefelsäure gemischt und nach dem Erkalten mit Ferrosulfatlösung überschichtet keine gefärbte Zone bildet. Ist dieses der Fall, so bringe man den Niederschlag in eine Porzellanschale, rühre denselben mit warmem Wasser zu einem dünnen Brei an, füge 7,5 g Salicylsäure zu und erwärme auf dem Wasserbade, bis ein Kristallbrei entstanden ist und eine davon abfiltrierte Probe beim Erkalten keine Kristalle von Salicylsäure mehr abscheidet. Man bringe dann den Kristallbrei auf ein Seihtuch, wasche ihn mit lauwarmem Wasser drei- bis viermal ab, bis eine Probe der Waschflüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr rötet, presse gelinde aus, lasse ihn auf Filtrierpapier ausgebreitet zuerst bei mittlerer Temperatur, dann bei etwa 70° trocknen und zerreibe ihn zu Pulver.

**Vorgang.** Wird eine Lösung von Wismutnitrat in verdünnte Ammoniakflüssigkeit gebracht, so scheidet sich Wismuthydroxyd aus und Ammoniumnitrat ist in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Wismutnitrat}\\ 484}}{Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{3\,NH_3} = \underset{\substack{\text{Wismut-}\\ \text{hydroxyd}\\ 259{,}02}}{Bi(OH)_3} + \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{3\,NH_4 \cdot NO_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Wird Wismuthydroxyd mit Salicylsäure erwärmt, so verbinden sich beide zu basischem Wismutsalicylat.

$$\underset{\substack{\text{Wismuthydroxyd}\\ 259{,}02}}{Bi(OH)_3} + \underset{\substack{\text{Salicylsäure}\\ 138{,}05}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}} = \underset{\substack{\text{Basisches Wismut-}\\ \text{salicylat}\\ 361}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\COO(BiO)\end{cases}} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

**Eigenschaften.** Das basische Wismutsalicylat stellt ein weißes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser und Weingeist fast unlöslich ist und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen verkohlt, beim Glühen einen gelben Rückstand von Wismutoxyd hinterläßt.

Beim Übergießen von 0,5 g des Präparats mit einer verdünnten Eisenchloridlösung (1 = 19) entsteht eine violette (Reaktion auf Salicylsäure), beim Übergießen mit Schwefelwasserstoffwasser eine braunschwarze Färbung von Wismutsulfid.

**Prüfung.**

1. 0,5 g basisches Wismutsalicylat sollen, mit 5 ccm Wasser geschüttelt, ein Filtrat geben, welches blaues Lackmuspapier nicht sofort rötet (freie Salicylsäure).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0085-0 DFG

**2.** Wird 0,5 g des Präparats eingesäschert, der verbleibende Rückstand in Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne eingedampft und der Rückstand abermals geglüht, so sollen mindestens 0,315 Wismutoxyd zurückbleiben.

Die theoretische Ausbeute an Wismutoxyd beträgt, da 2 Moleküle basisches Wismutsalicylat = 2 · 361, 1 Molekül Wismutoxyd = 464 entspricht:

$$722 : 464 = 0{,}5 : x$$
$$x = 0{,}321 \text{ g Wismutoxyd.}$$

Wenn 0,5 g des Präparats 0,135 g Wismutoxyd geben, so geben 100 g $0{,}315 \times 200 = 63$ % Wismutoxyd. Da 1 Molekül Wismutoxyd = 464 2 Atome Wismut = 2 · 208 entsprechen, so entsprechen 63 % Wismutoxyd $\frac{416 \times 63}{464} = 56{,}4$ % Wismut.

**3.** 2 g basisches Wismutsalicylat werden im Porzellantiegel verascht, der Rückstand in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 40 ccm verdünnt. Je 5 ccm dieser Lösung versetze man

a) mit Baryumnitratlösung (auf Schwefelsäure),

b) mit Silbernitratlösung (auf Salzsäure). Es darf in beiden Fällen nicht mehr als opalisierende Trübung entstehen;

c) mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (Bleisalze); es darf keine Veränderung entstehen.

d) Werden 5 ccm der Lösung nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit filtriert, so muß das Filtrat farblos sein. Ein blaues Filtrat würde Kupfersalze anzeigen.

e) Leitet man in 10 ccm der Lösung überschüssiges Schwefelwasserstoffgas ein, so wird Wismutsulfid gefällt. Filtriert man dieses ab, verdampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand, so darf derselbe höchstens 0,004 g betragen. Ein größerer Rückstand würde Alkalien und alkalische Erden anzeigen.

**4.** Läßt man eine Mischung von 1 g basischen Wismutsalicylats und 3 ccm Zinnchlorürlösung 1 Stunde stehen, so darf keine dunkle Färbung entstehen, herrührend von Arsenverbindungen, indem metallisches Arsen ausgeschieden und Zinnchlorid gebildet wird.

**5.** Wird ein Gemisch von 0,5 g basischen Wismutsalicylats mit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver in einem Probierglase mit 5 ccm Natronlauge erhitzt, so darf sich kein Ammoniak entwickeln; Zink und Natronlauge entwickeln Wasserstoff. Ist Salpetersäure zugegen, so wird diese durch den Wasserstoff zu Ammoniak reduziert.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0086-6 DFG

Formelgleichungen siehe bei Bismut. subgallic. Seite 69

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Wismutnitrats = 484,1.
Molekulargewicht des Wismuthydroxyd = 259,02.
Molekulargewicht der Salicylsäure = 138,05.
Molekulargewicht des basischen Wismutsalicylats = 361.

1. Wieviel Wismuthydroxyd erhält man von 25 g Wismutnitrat?

1 Molekül Wismutnitrat entspricht 1 Molekül Wismutnitrat.

$$Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O \quad Bi(OH)_3$$
$$484{,}1 \quad : \quad 259{,}02 = 25 : x$$
$$x = 13{,}4\text{ g } Bi(OH)_3.$$

2. Wieviel Salicylsäure brauchen 13,4 g Wismuthydroxyd zur Bildung von basischem Wismutsalicylat?

1 Molekül Wismuthydroxyd bedarf 1 Molekül Salicylsäure zur Bildung des basischen Wismutsalicylats.

$$Bi(OH)_3 \qquad C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} \qquad Bi(OH)_3$$
$$259{,}02 \quad : \quad 138{,}05 = 13{,}4 : x$$
$$x = 7{,}14\text{ g } C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$$

3. Wieviel basisches Wismutsalicylat erhält man von 25 g Wismutnitrat?

1 Molekül Wismutnitrat entspricht 1 Molekül basischem Wismutsalicylat.

$$Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O \quad C_6H_4\begin{cases}OH\\COO(BiO)\end{cases}$$
$$484{,}1 \quad : \quad 361 = 25 : x$$
$$x = 18{,}7 \quad C_6H_4\begin{cases}OH\\COO(BiO).\end{cases}$$

## Calcium carbonicum praecipitatum.

*Calciumkarbonat. Gefälltes Calciumkarbonat.*

**$CaCO_3$.**

Molekulargewicht = 100,09.

**Darstellung** 50 g gepulverten, weißen Marmor oder Schlämmkreide trage man in 150 g 25 proz. Salzsäure, welche man zuvor mit der gleichen Menge Wasser verdünnt hat, portionenweise ein und erwärme, wenn die Kohlensäureentwicklung in der Kälte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0087-2 DFG

nachgelassen, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Die schwach saure Flüssigkeit versetze man mit einer geringen Menge Chlorkalk (3 g), der mit Wasser zu einem Brei angerührt wurde und lasse in einem verschlossenen Glase mehrere Stunden lang stehen, bis die Lösung deutlich nach Chlor riecht. Man verdünne mit der zweifachen Menge Wasser, erhitze und versetze mit Kalkmilch, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert. Man prüfe sodann eine abfiltrierte Probe mit Schwefelammonium, ob kein Eisen mehr gelöst ist. Solange noch Eisen gelöst, entsteht eine dunkle Färbung oder Fällung. Ist dieses nicht mehr der Fall, lasse man einige Stunden absetzen, filtriere die Flüssigkeit, säure das alkalisch reagierende Filtrat mit Salzsäure schwach an und erhitze, bis der Geruch nach Chlor verschwunden. Man erhitze nun die Lösung bis 80° und füge eine Auflösung von 40 g Ammoniumkarbonat in 50 g Ammoniakflüssigkeit und 80 g Wasser unter Umrühren hinzu. Die Flüssigkeit muß nun alkalisch reagieren. Ist dieses noch nicht der Fall, so füge man noch etwas Ammoniumkarbonatlösung hinzu. Man lasse den Niederschlag einige Stunden absetzen, dekantiere die überstehende Flüssigkeit, wasche den Niederschlag mehrere Male durch Dekantieren aus, sammle ihn dann auf ein leinenes Koliertuch und wasche ihn so lange mit Wasser aus, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit, mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nur mehr sehr schwach opalisierend getrübt wird. Sodann trockne man den gelinde ausgepreßten Niederschlag bei gelinder Wärme und zerreibe ihn zu Pulver.

**Vorgang.** Der weiße Marmor ist fast reines Calciumkarbonat, verunreinigt mit geringen Mengen von Eisen, Mangan und Magnesia, die Schlämmkreide besteht aus Calciumkarbonat, dem geringe Mengen Eisen, Tonerde und Magnesia beigemengt sind. Beim Auflösen in Salzsäure geht Calciumchlorid nebstden Chloriden der Beimengungen in Lösung und Kohlendioxyd entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{karbonat}\\100{,}09}}{CaCO_3} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}\\2\,.\,36{,}47}}{2HCl} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{chlorid}}}{CaCl_2} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\\text{dioxyd}}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Das Eisen wird als Ferrochlorid gelöst. Um dieses aus der Lösung zu fällen, behandelt man die salzsäurehaltige Lösung mit Chlorkalk. Das Calciumhypochlorid des letzteren setzt sich mit der Salzsäure um in Calciumchlorid, Wasser und freies Chlor, und letzteres verwandelt das Ferrochlorid in Ferrichlorid.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0088-7 DFG

$$\underset{\text{Calcium-hypochlorid}}{Ca(ClO)_2} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Calcium-chlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Ferrochlorid}}{2\,FeCl_2} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{Ferrichlorid}}{2\,FeCl_3}$$

Digeriert man nun mit Kalkmilch (Calciumhydroxyd), so wird das Ferrichlorid als Ferrihydroxyd gefällt. Auch das Mangan und Aluminium und der größte Teil des Magnesiums werden als Hydroxyde gefällt

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{2\,FeCl_3} + \underset{\text{Calcium-hydroxyd}}{3\,Ca(OH)_2} = \underset{\text{Ferrihydroxyd}}{2\,Fe(OH)_3} + \underset{\text{Calcium-chlorid}}{3\,CaCl_2}$$

Solange noch Eisen in der Flüssigkeit gelöst, entsteht durch Schwefelammonium eine schwarze Trübung oder Eällung von Ferrisulfid.

Die von der Kalkmilch abfiltrierte Flüssigkeit wird alkalisch reagieren, weil sich etwas basisches Calciumchlorid, $CaCl_2 \cdot CaO$, gebildet hat; sie muß daher vor der Fällung mit Salzsäure schwach angesäuert werden.

Wird die Lösung des Calciumchlorids mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumkarbonat versetzt, so scheidet sich Calciumkarbonat aus und Ammoniumchlorid geht in Lösung.

$$\underset{\text{Calciumchlorid}}{2\,CaCl_2} + \underset{\substack{\text{Käufliches Ammoniumkarbonat}\\ 157{,}12}}{\left[NH_4HCO_3 + CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\ ONH_4\end{matrix}\right.\right]} + \underset{\substack{\text{Ammoniak}\\ 17{,}03}}{NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$= \underset{\substack{\text{Calcium-karbonat}\\ 2\,.\,100{,}09}}{2\,CaCO_3} + \underset{\text{Ammonium-chlorid}}{4\,NH_4Cl}$$

Das Auswaschen des Niederschlages muß so lange fortgesetzt werden, bis durch Silbernitratlösung in der angesäuerten Probe nur mehr sehr schwache Opaleszenz von Silberchlorid eintritt, bis also nahezu alles Ammoniumchlorid entfernt ist.

**Eigenschaften.** Das Calciumkarbonat stellt ein weißes, mikrokristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver dar, das beim Übergießen mit Säuren aufbraust. Es löst sich in Essigsäure als Calciumacetat unter Entwicklung von Kohlendioxyd, und diese Lösung gibt mit Ammoniumoxalatlösung einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat.

$$\underset{\text{Calciumacetat}}{(CH_3 \cdot COO)_2Ca} + \underset{\text{Ammoniumoxalat}}{(NH_4)_2C_2O_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$= \underset{\text{Calciumoxalat}}{CaC_2O_4 \cdot H_2O} + \underset{\text{Ammoniumacetat}}{2\,(CH_3 \cdot COO(NH_4))}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0089-5 DFG

**Prüfung.**

**1.** Werden 3 g Calciumkarbonat mit 50 g ausgekochtem Wasser geschüttelt und die Mischung filtriert, so soll das Filtrat nicht alkalisch reagieren (Alkalikarbonate, Calciumhydroxyd) und nach dem Verdunsten höchstens 0,01 g Rückstand hinterlassen (wasserlösliche Salze). (Es muß ausgekochtes Wasser in Anwendung gebracht werden, damit die im Wasser gelöste Kohlensäure nicht zur Bildung von löslichem, saurem Calciumkarbonat Veranlassung gibt.)

**2.** Man löse 1 g Calciumkarbonat in der Siedehitze mit Hilfe von verdünnter Essigsäure in Wasser, bringe die Lösung auf 50 g und versetze sie

a) mit Baryumnitratlösung; es darf sofort keine Veränderung entstehen; Sulfate erzeugen eine weiße Fällung;

b) mit Silbernitratlösung; es darf innerhalb 5 Minuten höchstens opalisierend getrübt werden; Salzsäure erzeugt eine weiße Fällung;

c) mit überschüssigem Kalkwasser; es darf keine Ausscheidung stattfinden. Magnesiumsalze erzeugen eine weiße Fällung von Magnesiumhydroxyd.

$$\underset{\text{Magnesiumacetat}}{Mg(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Calcium-hydroxyd}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Magnesium-hydroxyd}}{Mg(OH)_2} + \underset{\text{Calciumacetat}}{Ca(C_2H_3O_2)_2}$$

d) mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit; es darf keine Ausscheidung stattfinden, was Aluminiumsalze oder Calciumphosphat anzeigen würde.

**3.** Man löse 1 g Calciumkarbonat in etwas Salzsäure, verdünne mit Wasser auf 50 g und versetze mit 0,5 g Kaliumferrocyanidlösung. Es darf nicht sofort gebläut werden. Eisensalze würden einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid erzeugen. Formel siehe bei Acidum boricum Seite 13.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

| | | |
|---|---|---|
| Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs | = | 36,47. |
| Molekulargewicht des Calciumkarbonats | = | 100,09. |
| Molekulargewicht des Ammoniaks | = | 17,03. |
| Molekulargewicht des Ammoniumkarbonats | = | 157,12. |

1. Wieviel 25 proz. Salzsäure brauchen 50 g Calciumkarbonat zur Lösung?

1 Molekül Calciumkarbonat braucht 2 Moleküle Chlorwasserstoff.

$$\begin{array}{ccccc} CaCO_3 & & 2\,HCl & & \\ 100{,}09 & : & 2 \cdot 36{,}47 & = & 50 : x \\ & & x = 36{,}47 \text{ g HCl.} & & \end{array}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0090-9 DFG

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht $4 \times 36{,}46 = 145{,}84$ g 25 proz. Salzsäure.

2. Wieviel Ammoniumkarbonat und 10 proz. Ammoniakflüssigkeit braucht das von 50 g Calciumkarbonat gebildete Calciumchlorid zur Fällung?

1 Molekül Calciumkarbonat entspricht 1 Molekül Calciumchlorid. 2 Moleküle Calciumchlorid brauchen 1 Molekül Ammoniumkarbonat und 1 Molekül Ammoniak zur Fällung.

$$2\,CaCO_3 \qquad NH_4HCO_3 \cdot CO \begin{cases} NH_2 \\ ONH_4 \end{cases}$$

$$200{,}18 \quad : \quad 157{,}12 = 50 : x$$

$x = 39{,}2$ g Ammoniumkarbonat.

$$2\,CaCO_3 \qquad NH_3$$

$$200{,}18 \quad : \quad 17{,}03 = 50 : x$$

$x = 4{,}25$ g Ammoniak.

Diese Menge Ammoniak entspricht 42,5 g 10 proz. Ammoniakflüssigkeit.

## Calcium phosphoricum.

*Calciumphosphat. Dicalciumphosphat.*
*Sekundäres Calciumphosphat.*

$$\mathbf{CaHPO_4 + 2\,H_2O = PO \begin{cases} OH \\ O \\ O \end{cases} Ca + 2\,H_2O.}$$

Molekulargewicht = 172,1.

**Darstellung.** In einen Kolben bringe man 150 g Salzsäure und 150 g Wasser und trage nach und nach 60 g gepulverten Marmor oder Schlemmkreide ein mit der Vorsicht, nicht eher eine neue Portion einzutragen, bis die stürmische Entwicklung der Kohlensäure nachgelassen hat. Ist alles eingetragen, so erwärme man, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, lasse sodann die Flüssigkeit erkalten, gieße sie vom Bodensatze klar ab und versetze sie mit Chlorwasser im Überschusse. Nachdem man die Flüssigkeit einen Tag lang in einem verschlossenen Glase im Dunkeln stehen gelassen, erwärme man auf 50° bis 60°, bis der Chlorgeruch verschwunden, versetze sie mit 3 g Calciumhydroxyd und lasse eine halbe Stunde bei 35° bis 40° stehen. Man filtriere nun, säure das Filtrat mit 3 g Phosphorsäure an und setze nach dem Erkalten eine filtrierte Auflösung von 183 g Natriumphosphat in 900 g warmen Wasser, die auf 25° bis 20° abgekühlt ist, unter Umrühren portionenweise hinzu. Hierauf rühre man das Ganze so



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0091-5 DFG

lange um, bis der Niederschlag krisatllinisch geworden. Denselben sammle man auf einem angefeuchteten, leinenen Tuche und wasche ihn so lange mit Wasser aus, bis eine Probe der Waschflüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert mit Silbernitratlösung nur mehr eine schwache Opalescenz zeigt. Ist dieses der Fall, so lasse man die Flüssigkeit vollständig abtropfen, presse den Rückstand stark aus, trockne ihn bei 25° bis 20° und pulvere ihn.

**Vorgang.** Derselbe ist genau so wie bei Calcium carbonicum praecipitatum beschrieben. Das Filtrat, welches Calciumchlorid enthält, wird wegen vorhandenen basischen Calciumchlorids, $CaCl_2 \cdot CaO$, alkalisch reagieren. Man versetzt deshalb mit etwas Phosphorsäure, um eine schwach saure Reaktion zu erzeugen. Fügt man nun eine Lösung von Natriumphosphat hinzu, so scheidet sich sekundäres Calciumphosphat aus und Natriumchlorid geht in Lösung.

$$\underset{\text{Calcium-chlorid}}{CaCl_2} + \underset{\substack{\text{Sekundäres Natrium-phosphat}\\ 358{,}2}}{Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O} = \underset{\substack{\text{Sekundäres Calcium-phosphat}\\ 172{,}01}}{CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{10\,H_2O}$$

Das Natriumchlorid muß durch Auswaschen entfernt werden. Solange noch Natriumchlorid in der Waschflüssigkeit enthalten, erzeugt Silbernitratlösung eine weiße Fällung von Silberchlorid.

**Eigenschaften.** Das Calciumphosphat stellt ein leichtes, weißes, kristallinisches, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver dar, das in verdünnter Essigsäure schwer löslich, in Salzsäure und Salpetersäure ohne Aufbrausen leicht löslich ist. Es bildet sich hierbei primäres Calciumphosphat neben Calciumacetat, beziehungsweise Calciumchlorid oder Calciumnitrat. Ist Calciumkarbonat zugegen, so erfolgt Aufbrausen, indem Kohlendioxyd entweicht.

$$\underset{\text{Sekundäres Calcium-phosphat}}{2(CaHPO_4 \cdot 2H_2O)} + \underset{\text{Essigsäure}}{2C_2H_4O_2} = \underset{\substack{\text{Primäres}\\ \text{Calciumphosphat}}}{Ca(H_2PO_4)_2} + \underset{\text{Calciumacetat}}{Ca(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$

Kocht man Calciumphosphat mit verdünnter Essigsäure und filtriert von dem Ungelösten ab, so gibt das Filtrat mit Ammoniumoxalatlösung einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat.

$$\underset{\substack{\text{Primäres}\\ \text{Calciumphosphat}}}{Ca(H_2PO_4)_2} + \underset{\text{Ammoniumoxalat}}{(NH_4)_2C_2O_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$= \underset{\text{Calciumoxalat}}{CaC_2O_4 \cdot H_2O} + \underset{\substack{\text{Primäres}\\ \text{Ammoniumphosphat}}}{2(NH_4)H_2PO_4}$$

Beim Befeuchten des Salzes mit Silbernitratlösung wird dasselbe gelb gefärbt, indem sich Silberphosphat bildet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0092-1 DFG

$$\underset{\text{Sekundäres Calciumphosphat}}{CaHPO_4 \cdot 2H_2O} + \underset{\text{Silbernitrat}}{3AgNO_3} = \underset{\text{Tertiäres Silberphosphat}}{Ag_3PO_4} + \underset{\text{Calcium-nitrat}}{Ca(NO_3)_2} + \underset{\text{Salpeter-säure}}{HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}$$

**Prüfung.**

**1.** Eine Mischung aus 1 g Calciumphosphat und 3 ccm Zinnchlorürlösung soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen. Ist eine Arsenverbindung zugegen, so scheidet sich metallisches Arsen aus unter Bildung von Zinnchlorid.

$$\underset{\text{Arsensäure}}{2\,H_3AsO_4} + \underset{\text{Zinn-chlorür}}{SnCl_2} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Arsen}}{As_2} + \underset{\text{Zinn-chlorid}}{SnCl_4} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

**2.** Man löse 1 g Calciumphosphat in Salpetersäure auf verdünne mit Wasser zu 20 g und versetze

a) mit Silbernitratlösung; es darf innerhalb 2 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden, herrührend von Salzsäure;

b) mit Baryumnitratlösung. Es darf innerhalb 2 Minuten nicht mehr als opalisierende Trübung eintreten, herrührend von Schwefelsäure;

c) mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und Schwefelwasserstoffwasser. Der durch Ammoniakflüssigkeit entstehende Niederschlag von tertiärem Calciumphosphat muß rein weiß sein. Es darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht dunkel gefärbt werden, was Eisensalze anzeigen würde.

$$\underset{\text{Primäres Calciumphosphat}}{3\,Ca(H_2PO_4)_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{4\,NH_3} = \underset{\text{Tertiäres Calciumphosphat}}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{\text{Primäres Calcium-phosphat}}{4\,[(NH_4)H_2PO_4]}$$

**3.** Werden 2 g Calciumphosphat in einem Tiegel bis zur Weißglut erhitzt, so sollen 1,476 bis 1,5 g zurückbleiben. Es entweicht also 2 bis 1,476 bis 1,5 = 0,524 bis 0,5 g Wasser, entsprechend 50 × 0,524 bis 0,5 = 27,2 bis 25 % Wasser.

Beim Glühen verlieren 2 Moleküle Calciumphosphat 5 Moleküle Wasser und es bleibt Calciumpyrophosphat zurück.

$$\underset{\substack{\text{Sekundäres Calcium-phosphat} \\ 2\,.\,172}}{2\,(CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O)} = \underset{\substack{\text{Calcium-pyrophosphat} \\ 254,1}}{Ca_2P_2O_7} + \underset{\substack{\text{Wasser} \\ 5\,.\,18,16}}{5\,H_2O}$$

100 Teile Calciumphosphat verlieren beim Glühen:

$$344,02 : 90,0 = 100 : x$$
$$x = 26,16 \text{ Teile Wasser.}$$

**4.** Durchfeuchtet man den aus Calciumpyrophosphat bestehenden Rückstand mit Silbernitratlösung, so bildet sich ein weißer Rückstand von Silberpyrophosphat. Tricalciumphosphat färbt sich mit Silbernitratlösung gelb unter Bildung von tertiärem Silberphosphat. Es darf nur eine schwachgelbe Färbung entstehen.



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0093-7 DFG

**Stöchiometrische Berechnungen.**

| | |
|---|---|
| Molekulargewicht des Calciumkarbonats | = 100,09. |
| Molekulargewicht des Calciumchlorids | = 111. |
| Molekulargewicht des Natriumphosphats | = 358,2. |
| Molekulargewicht des sekundären Calciumphosphats | = 172,1. |

**1.** Wieviel Calciumchlorid erhält man von 60 g Calciumkarbonat?

1 Molekül Calciumkarbonat entspricht 1 Molekül Calciumchlorid.

$$CaCO_3 \quad CaCl_2 \quad CaCO_3$$
$$100{,}09 : 111 = 60 : x$$
$$x = 66{,}5 \text{ g } CaCl_2.$$

**2.** Wieviel Natriumphosphat braucht man zur Fällung der von 60 g Calciumkarbonat erhaltenen Menge Calciumchlorid?

1 Molekül Calciumchlorid braucht 1 Molekül Natriumphosphat zur Fällung.

$$CaCl_2 \quad Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O \quad CaCl_2$$
$$111 : 358{,}2 = 66{,}5 : x$$
$$x = 214{,}6 \text{ g } Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O.$$

**3.** Wieviel sekundäres Calciumphosphat erhält man von 60 g Calciumkarbonat?

1 Molekül Calciumkarbonat, entsprechend 1 Molekül Calciumchlorid, liefert 1 Molekül sekundäres Calciumphosphat.

$$CaCl_2 \quad CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O \quad CaCl_2$$
$$111 : 172{,}01 = 66{,}5 : x$$
$$x = 103{,}4\, CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O.$$

## Chloralum hydratum.

*Chloralhydrat. Trichloraldehyd-Hydrat.*

$$\mathbf{CCl_3 \cdot COH \cdot H_2O = CCl_3CH \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}}.$$

Molekulargewicht = 165,40.

**Darstellung.** Zu 60 g wasserfreiem Chloral füge man unter Umrühren rasch portionenweise 7,33 g Wasser hinzu, wobei Selbsterwärmung stattfindet. Die noch warme Flüssigkeit gieße man in eine flache Porzellanschale, bedecke diese mit einer Glasplatte und lasse sie so lange stehen, bis die Masse erstarrt ist. Um trockne Kristalle zu erhalten, löse man die Masse in Benzol und lasse kristallisieren.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0094-3 DFG

**Vorgang.** Kommt wasserfreies Chloral mit der entsprechenden Menge Wasser zusammen, so wird letzteres chemisch gebunden und es entsteht Chloralhydrat.

$$\underset{\substack{\text{Chloral}\\147{,}38}}{CCl_3 \cdot COH} + \underset{\substack{\text{Wasser}\\18{,}02}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Chloralhydrat}\\165{,}40}}{CCl_3 \cdot CH \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}}$$

**Eigenschaften.** Das Chloralhydrat stellt farblose, luftbeständige, durchsichtige, trockne, nicht zusammenklebende Kristalle von stechendem Geruche und schwach bitterem Geschmacke dar. Es löst sich leicht in Wasser, Weingeist und in Äther, weniger leicht in fetten Ölen, Schwefelkohlenstoff und in Chloroform. Schmelzpunkt 53°. Beim Erwärmen mit Natronlauge gibt Chloralhydrat eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung von Natriumformiat.

$$\underset{\text{Chloralhydrat}}{CCl_3 \cdot COH \cdot H_2O} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{hydroxyd}}}{NaOH} = \underset{\text{Chloroform}}{CCl_3H} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{formiat}}}{H \cdot COONa} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

**Prüfung.**

1. Die Lösung von 1 g Chloralhydrat in 10 ccm Weingeist darf blaues Lackmuspapier erst beim Trocknen schwach röten. Eine sofortige starke Rötung würde Salzsäure oder Trichloressigsäure anzeigen, welche sich bei der Zersetzung des Präparats bilden.

$$\underset{\text{Chloralhydrat}}{CCl_3 \cdot CH \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\substack{\text{Trichlor-}\\\text{essigsäure}}}{CCl_3 \cdot COOH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

2. Obige Lösung darf sich auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht sofort verändern. Salzsäure erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

3. Eine Lösung von 1 g Chloralhydrat in 5 ccm Wasser darf beim Erwärmen nicht nach Benzol riechen.

4. 0,5 g Chloralhydrat sollen beim häufigen Schütteln mit 5 ccm Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben. Bei der Darstellung des Chlorals bilden sich auch eine große Anzahl gechlorter Produkte, wie Äthylidenchlorid, $CH_3 — CHCl_2$, Äthylenchlorid, $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$, usw., welche die Schwefelsäure bräunen.

5. Zur Prüfung auf Chloralalkoholat übergieße man 1 g Chloralhydrat in einer Porzellanschale mit 1 ccm roher Salpetersäure. Beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur oder bei 3 bis 4 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade darf keine Gelbfärbung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0095-9 DFG

eintreten, auch dürfen sich bei 10 Minuten langem Erwärmen unter sorgfältigem Abschluß von Staub keine gelblichen Dämpfe bilden.

Chloral verbindet sich mit Alkohol zu Chloralalkohol.

$$CCl_3 \cdot C \cdot H \begin{matrix} /OH \\ \backslash OC_2H_5 \end{matrix}$$

Chloralalkoholat

Salpetersäure oxydiert Chloralalkoholat zu Trichloressigsäure unter Bildung von Acetaldehyd, Stickstofftrioxyd und Wasser:

$$\underset{\text{Chloralalkoholat}}{CCl_3 \cdot CH < \begin{matrix} OH \\ OC_2H_5 \end{matrix}} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} = \underset{\text{Trichloresigsäure}}{CCl_3 \cdot COOH}$$

$$+ \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3 \cdot COH} + \underset{\text{Stickstoff-trioxyd}}{N_2O_3} + 2\,H_2O$$

**6.** Wird 1 g Chloralhydrat verbrannt, so darf höchstens 0,001 g Rückstand bleiben.

**Stöchiometrische Berechnung.**

Molekulargewicht des Chlorals = 147,30.
Molekulargewicht des Wassers = 18,02.

Wieviel Wasser brauchen 60 g wasserfreies Chloral zur Bildung von Chloralhydrat?

1 Molekül Chloral braucht 1 Molekül Wasser.

$$147{,}30 : 18{,}02 = 60 : x$$
$$x = 7{,}33 \text{ g } H_2O.$$

## Chloroformium.

*Formylchlorid. Trichlormethan.*

$CHCl_3$.

Molekulargewicht = 119,39.

Gehalt 99 bis 99,4 Chloroform und 1 bis 0,6 % absolutem Alkohol.

**Darstellung.** 1200 g Chlorkalk von 30 % wirksamen Chlors reibe man mit 4800 g warmem Wasser von 70° zu einem gleichmäßigen Brei an und bringe denselben sofort in eine geräumige Destillierblase, die mit einer Kühlvorrichtung in Verbindung gesetzt werden kann. Die flüssige Masse soll etwa 60° bis 65° Temperatur besitzen. Sodann füge man 240 g reinen 86 proz. Alkohol zu, verbinde die Destillierblase sofort mit der Kühlvorrichtung und verstreiche alle Fugen luftdicht mit Kitt. Man erwärme nun

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0096-5 DFG

den Inhalt durch Einlassen von Dampf auf 45° bis 50°. Man stellt dann den Dampf ab, und es destilliert dann unter freiwilliger Erwärmung Wasser, Chloroform und Weingeist über. Destilliert auch bei weiterer Zuströmung von Dampf nichts mehr über, so verdünne man das aus zwei Schichten bestehende Destillat mit der doppelten Menge Wasser, lasse gut absetzen, gieße die obere, wässerige Schicht zum größten Teile ab, bringe die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und lasse die untere Schicht, das Rohchloroform, in ein Kölbchen abfließen. Man schüttle nun die Flüssigkeit einige Male mit Wasser aus, bringe sie dann mit konzentrierter Schwefelsäure zusammen und lasse sie damit mehrere Tage unter häufigem Umschütteln stehen. Die Behandlung mit Schwefelsäure wiederhole man so oft, bis letztere nicht mehr gebräunt wird, worauf man das Chloroform mittels eines Scheidetrichters von der Schwefelsäure trennt, sodann mit einer Lösung von Natriumkarbonat und hierauf mit Wasser ausschüttelt. Vom Wasser getrennt, lasse man das Chloroform mit geschmolzenem Calciumchlorid einige Zeit stehen und rektifiziere es aus dem Wasserbade, indem man das bei 60° bis 62° Übergehende auffängt. Durch Zusatz von reinem Alkohol bringe man das Chloroform auf das verlangte spezifische Gewicht. Die Ausbeute beträgt etwa 90 g.

**Vorgang.** Die Bildung des Chloroforms aus Chlorkalk und Alkohol läßt sich auf folgende Weise erklären: Das Calciumhypochlorit des Chlorkalks verwandelt den Äthylalkohol in Aldehyd unter Bildung von Calciumchlorid (a). Das Aldehyd wird durch weitere Einwirkung des Calciumhypochlorits in Chloral (Trichloraldehyd) verwandelt (b), und das Chloral wird durch das Calciumhydroxyd in Chloroform und Calciumformiat gespalten (c).

a) $$\underset{\text{Äthylalkohol}}{4\,C_2H_5\cdot OH} + \underset{\text{Calcium-hypochlorit}}{2\,Ca(ClO)_2} = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3\cdot CHO} + \underset{\text{Calcium-chlorid}}{2\,CaCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$

b) $$\underset{\text{Aldehyd}}{4\,CH_3\cdot CHO} + \underset{\text{Calcium-hypochlorit}}{6\,Ca(ClO)_2} = \underset{\text{Chloral}}{4\,CCl_3\cdot CHO} + \underset{\text{Calcium-hydroxyd}}{6\,Ca(OH)_2}$$

c) $$\underset{\text{Chloral}}{4\,CCl_3\cdot CHO} + \underset{\text{Calcium-hydroxyd}}{2\,Ca(OH)_2} = \underset{\text{Chloroform}}{4\,CHCl_3} + \underset{\text{Calciumformiat}}{2\,Ca(CHO_2)_2}$$

Um die bei diesen Prozessen sich bildenden chlorhaltigen Nebenprodukte, wie gechlorte Äther, Äthylenchlorid usw. zu entfernen, wird das Rohchloroform mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, und letztere durch Waschen mit Natriumkarbonatlösung und Wasser beseitigt. Durch Behandlung mit geschmolzenem Calciumchlorid wird das Chloroform entwässert. Da reines Chloro-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0097-1 DFG

form sich sehr leicht zersetzt, so läßt das Arzneibuch ein solches mit etwa 1 % Weingeist verwenden, welches weit haltbarer ist.

**Eigenschaften.** Das Chloroform stellt eine farblose, flüchtige klare Flüssigkeit von eigenartigem Geruche und süßlichem Geschmacke dar. Es ist sehr wenig in Wasser löslich und mischt sich mit Weingeist, Äther, fetten und ätherischen Ölen. Siedepunkt: 60° bis 62°. Spezifisches Gewicht: 1,485 bis 1,489.

**Prüfung.**

1. Schüttelt man 20 ccm Chloroform mit 10 ccm Wasser und hebt sofort 5 ccm Wasser ab, so darf dieses blaues Lackmuspapier nicht röten, oder wenn es vorsichtig über eine mit gleichviel Wasser verdünnte Silbernitratlösung geschichtet wird, eine Trübung nicht hervorrufen. Ist freie Salzsäure, ein Zersetzungsprodukt des Chloroforms zugegen, so wird blaues Lackmuspapier gerötet und es entsteht eine weiße Zone von Silberchlorid zwischen beiden aufeinander geschichteten Flüssigkeiten.

2. Beim Schütteln von Chloroform, mit Jodzinkstärkelösung soll weder die Stärkelösung gebläut, noch das Chloroform gefärbt werden. Ist freies Chlor zugegen, ebenfalls ein Zersetzungsprodukt des Chloroforms, so macht dieses aus dem Zinkjodid Jod frei und dieses verbindet sich mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke, während sich ein anderer Teil Jod in Chloroform mit violettrötlicher Farbe löst.

$$\underset{\text{Zinkjodid}}{ZnJ_2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Zinkchlorid}}{ZnCl_2} + \underset{\text{Jod}}{J_2}$$

3. Chloroform soll nicht erstickend riechen. Es würde dieses Phosgengas (Kohlenstoffoxychlorid) anzeigen, das sich durch Oxydation des Chloroforms neben Chlorwasserstoff bildet.

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Phosgen}}{COCl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl}$$

4. 5 ccm Chloroform sollen nach dem Verdunstenlassen auf einem Uhrglase keinen öligen Rückstand, herrührend von fuselhaltigem Alkohol bei der Darstellung hinterlassen.

5. 20 ccm Chlorform sollen beim häufigen Schütteln mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben. Es würde dieses fremde Chlorprodukte, wie Äthylidenchlorid und gechlorte Amylverbindungen, anzeigen. Narkose-Chloroform darf die Schwefelsäure innerhalb 48 Stunden nicht färben.

**Aufbewahrung.** Das Chloroform ist unter Lichtabschluß auf-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0098-7 DFG

zubewahren, weil die Zersetzung desselben durch das Tageslicht sehr begünstigt wird.

## Coffeinum-Natrium salicylicum.

*Coffein = Natriumsalicylat.*

**Darstellung.** In einer Porzellanschale löse man 30 g Natriumsalicylat in 100 g Wasser und prüfe mit blauem Lackmuspapier, ob die Lösung schwach sauer reagiert. Sollte dies nicht der Fall sein, so füge man vorsichtig Salicylsäure zu, bis schwach saure Reaktion erfolgt. In die Lösung trage man 25 g Coffein ein und bringe die schwach gelbliche Lösung auf dem Wasserbade unter Umrühren zur Trockne. Den Rückstand trockne man im Trockenkasten sehr gut aus und zerreibe ihn in einem vorgewärmten Porzellanmörser zu grobem Pulver.

**Vorgang.** Das Präparat, dem irrtümlich die Bezeichnung eines Coffein-Doppelsalzes beigelegt wird, ist streng genommen keine chemische Verbindung, sondern ist lediglich aufzufassen als ein Gemenge. Dafür spricht schon, daß man aus dem Präparate mittels Chloroform das Coffein ausziehen kann. Bei der Darstellung ist jede Verunreinigung mit Eisen und Eisenverbindungen zu vermeiden, da sonst ein rötlich gefärbtes Präparat entsteht.

**Eigenschaften.** Das Präparat stellt ein weißes, amorphes Pulver oder eine weiße, körnige Masse ohne Geruch, von süßlichbitterem Geschmacke dar. Es löst sich in 2 Teilen Wasser und 50 Teilen Weingeist. Die Lösungen reagieren neutral oder nur ganz schwach sauer.

**Prüfung.**

1. Beim Erhitzen von 0,1 g des Salzes in einem trockenen, engen Probierrohre entwickeln sich weiße, nach Carbolsäure riechende Dämpfe, indem sich in der Hitze das Natriumsalicylat zersetzt in Phenol, Kohlendioxyd und sekundäres Natriumsalicylat. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt auch letzteres und es hinterbleibt kohlehaltiges Natriumkarbonat.

$$2\left[C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}\right] = CO_2 + C_6H_5 \cdot OH + C_6H_4 < \begin{matrix} ONa \\ COONa \end{matrix}$$

Natriumsalicylat — Kohlendioxyd — Phenol — Sekundäres Natriumsalicylat

2. Man löse 2 g des Salzes in 18 g Wasser und versetze 10 ccm der Lösung

a) mit Salzsäure. Es scheiden sich weiße Kristalle von Salicylsäure ab, die sich im Äther lösen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0099-4 DFG

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix} + HCl = C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} + NaCl$$

Natriumsalicylat Salzsäure Salicylsäure Natriumchlorid

b) Man vermische 3 Tropfen der Lösung mit 100 g Wasser und versetze mit Eisenchloridlösung. Es entsteht eine blauviolette Färbung (Identität auf Salicylsäure).

**3.** Man erwärme etwa 0,5 g des Salzes mit etwa 5 ccm Chloroform, filtriere und verdunste das Filtrat. Es bleibt ein kristallinischer Rückstand, der Coffein darstellt. Man verdampfe diesen Rückstand mit 2 g Chlorwasser auf dem Wasserbade zur Trockne. Man erhält einen gelbroten Rückstand, der beim sofortigen Tupfen mit wenig Ammoniakflüssigkeit purpurrot wird (Identitätsreaktion von Coffein).

**4.** Man löse 1 g des Salzes in 4 g Wasser. Die Lösung muß farblos sein und darf sich nach einigem Stehen höchstens schwach rötlich färben.

**5.** Man löse 0,1 g des Salzes in 1 ccm Schwefelsäure; es darf kein Aufbrausen (Natriumkarbonat) und keine Färbung erfolgen (Zucker).

**6.** Man löse 2 g des Salzes in 38 g Wasser und versetze

a) mit Schwefelwasserstoffwasser (auf Schwermetallsalze);

b) mit Baryumnitratlösung (auf Schwefelsäure).

Es darf in beiden Fällen keine Reaktion eintreten.

c) Man vermische 2 ccm der Lösung mit 3 ccm Weingeist, säure mit Salpetersäure an und füge Silbernitratlösung hinzu. Salzsäure würde einen weißen Niederschlag von Silberchlorid geben. Der Zusatz von Weingeist hat den Zweck, die Salicylsäure in Lösung zu halten.

**7.** Zur Gehaltsbestimmung löse man 1 g des Salzes in 5 ccm Wasser, schüttle 4 mal mit je 5 ccm Chloroform aus, lasse dasselbe verdunsten und trockne den Rückstand bei 100°. Der Rückstand muß mindestens 0,4 g Coffein betragen.

**8.** Man trockne 1 g des Salzes bei 100° in einem gewogenen Tiegel; es darf höchstens 0,05 g an Gewicht verlieren, widrigenfalls ein zu großer Wassergehalt vorhanden.

## Collodium.

**Darstellung.** In einem Steinguttopf bringe man 160 g rohe Salpetersäure von mindestens 1,38 spezifischem Gewichte und gieße in dünnem Strahle unter Umrühren mit einem Glasstabe 400 g rohe Schwefelsäure von 1,836 bis 1,840 spezifischem Gewichte hinzu. Nachdem die Mischung auf 20° abgekühlt ist,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0100-0 DFG

bringe man in dieselbe allmählich 22 g entfettete Baumwolle, die man zuvor aufgezupft hat, und drücke sie mittels eines Glasstabes oder eines Porzellanspatels in das Säuregemisch, indem man darauf Rücksicht nimmt, daß alle Teile der Baumwolle gut von der Säure durchtränkt werden. Weiße oder opale Stücke der Baumwolle sind nicht völlig durchtränkt. Ist alle Baumwolle eingetragen, so decke man das Gefäß mit einem Deckel zu und lasse an einem kühlen und schattigen Orte 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, worauf man eine Probe der mit Säure durchtränkten Baumwolle mittels zweier Glasstäbe aus dem Gefäße entnimmt, dieselbe in viel Wasser bringt und unter wiederholtem Wechsel des Wassers so lange auswäscht, bis das abgepreßte Wasser nicht mehr sauer reagiert. Man preßt die Probe sodann mit den Fingern aus, zerzupft sie, trocknet sie, auf Fließpapier ausgebreitet, bei gelinder Wärme, wägt sie und prüft, ob sich 1 Teil in ein Gemisch von 3 Teilen Weingeist und 21 Teilen Äther auflöst. Es empfiehlt sich, die Baumwolle abends in das Säuregemisch zu bringen, um früh morgens die Probe vornehmen zu können. Diese Probe wiederholt man von Stunde zu Stunde so lange, bis sie sich in obigem Äther-Weingeistgemische klar auflöst. Ist letzteres der Fall, so lasse man die Baumwolle noch eine Stunde in der Säure liegen, nehme sie sodann mittels zweier Glasstäbe heraus und trage sie portionenweise in ein Gefäß ein, in welchem sich eine große Menge Wasser befindet. Nachdem man gut umgerührt, gieße man das Wasser weg, gieße frisches Wasser auf, rühre wieder gut um und wiederhole diese Operation dreimal. Sodann zerzupfe man die Baumwolle mit den Fingern, zerreiße namentlich die harten Knoten und wasche nun so oft mit Wasser aus, bis ein an die Baumwolle gedrücktes Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird. Schließlich wasche man die Baumwolle mit destilliertem Wasser, presse sie mit den Händen aus, zerzupfe sie möglichst sorgfältig und trockne sie, auf Fließpapier ausgebreitet, an einem lauwarmen Orte bei 25°.

20 g dieser getrockneten Collodiumwatte bringe man in eine Flasche, durchfeuchte sie mit 60 g Weingeist und füge 420 g Äther hinzu. Man lasse die Mischung so lange unter öfterem Umschütteln stehen, bis eine vollständige Lösung der Collodiumwatte stattgefunden hat, worauf man absetzen läßt und nach vollständiger Klärung die Flüssigkeit klar abgießt.

**Vorgang.** Die Baumwolle ist nahezu reine Cellulose, $C_6H_{10}O_5$. Wird dieselbe mit starker Salpetersäure behandelt, so werden in derselben ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Gruppe $NO_2$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0101-6 DFG

ersetzt. Je nach der Stärke der Salpetersäure, nach der Temperatur, welche bei der Einwirkung stattfindet, je nach der Länge der Einwirkung entstehen verschiedene Cellulosenitrate. Es sind dieses Salpetersäureäther der Cellulose und unterscheiden sich von den Nitroverbindungen, bei denen ebenfalls Wasserstoffatome durch $NO_2$-Gruppen ersetzt werden dadurch, daß erstere mit ätzenden Alkalien oder mit Ferrochlorid behandelt die Salpetersäurereste unter Rückbildung von Cellulose wieder abgeben, was Nitroverbindungen nicht tun. Auch ist die Struktur der Salpetersäureäther von der der Nitroverbindungen verschieden. Bei ersteren ist nämlich die Gruppe $NO_2$ durch ein Sauerstoffatom an Kohlenstoff gebunden, $—O \cdot NO_2$, während bei den Nitroverbindungen das Stickstoffatom von dem Kohlenstoffatom direkt gebunden wird. Die wichtigsten Cellulosenitrate sind:

Colloxylin-Cellulosedinitrat: $C_6H_8O_3 \begin{cases} ONO_2 \\ ONO_2 \end{cases}$

Pyroxylin-Cellulosetrinitrat: $C_6H_7O_2 \begin{cases} ONO_2 \\ ONO_2 \\ ONO_2 \end{cases}$

Die Mischung von Salpetersäure mit Schwefelsäure bezweckt, der Salpetersäure eine stärkere Konzentration zu geben, indem die Schwefelsäure wasserentziehend wirkt. Wird die Baumwolle, wie oben vorgeschrieben, mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, so bildet sich ein Gemenge von Cellulosedinitrat mit wenig Cellulosetrinitrat. Dieses ist in einem Gemisch von Weingeist und Äther löslich und die Lösung stellt das Collodium dar. Läßt man eine stärkere konzentrierte Salpetersäure auf die Baumwolle einwirken, oder findet die Einwirkung der Salpetersäure auf die Baumwolle längere Zeit als nötig statt oder bei höherer Temperatur, so bilden sich höher nitrierte Cellulosen. Die wichtigste ist die Pentanitrocellulose oder Schießbaumwolle, die in dem Äther- und Weingeistgemisch unlöslich ist.

Besitzt die Salpetersäure ein geringeres spezifisches Gewicht als 1,38, so wird die Baumwolle von derselben gelöst. Es sind daher die spezifischen Gewichte der Säuren genau zu beobachten.

**Eigenschaften.** Das Collodium bildet eine farblose oder nur schwach gelblich gefärbte, neutrale Flüssigkeit von Sirupdicke in dünnen Schichten, nach dem Verdunsten des Ätherweingeistes, ein farbloses, fest zusammenhängendes Häutchen hinterlassend.

**Prüfung.** Der vorschriftsmäßige Gehalt an mindestens 4 % der Collodiumwolle wird ermittelt, indem man 10 g Collodium

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0102-2 DFG

auf dem Wasserbade erwärmt und tropfenweise 10 ccm Wasser unter beständigem Umrühren, wobei sich gallertartige Flocken abscheiden, hinzufügt. Wird die Mischung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand bei 100° getrocknet, so muß sein Gewicht mindestens 0,4 g betragen.

## Cuprum oxydatum.

*Cuprioxyd. Kupferoxyd.*

**CuO.**

Molekulargewicht = 79,57.

**Darstellung.** In einem blanken, eisernen Kessel erhitze man 200 g 15 proz. Natronlauge mit 500 g Wasser zum Kochen und gieße in dieselbe eine kochend heiße Auflösung von 80 g reinem Kupfersulfat in 400 g Wasser unter beständigem Umrühren ein. Die Lösung muß dabei ununterbrochen im Kochen erhalten werden. Ist alles Kupfersulfat eingetragen, so prüfe man mit rotem Lackmuspapier, ob die Mischung noch alkalisch reagiert. Sollte dieses nicht der Fall sein, so füge man noch verdünnte Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion zu.

Den entstandenen schwarzen Niederschlag lasse man absetzen, gieße die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab und koche den Niederschlag nochmals mit Wasser aus, nachdem man jedesmal das Wasser nach dem Absetzen abgegossen hat. Alsdann bringe man den Niederschlag auf ein Filter und wasche ihn nochmals so lange mit heißem Wasser nach, bis im Filtrate durch Baryumnitratlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Trübung mehr hervorgerufen wird. Man trockne nun den Niederschlag bei gelinder Wärme und glühe ihn schließlich in einem Porzellantiegel bis zur schwachen Rotglut.

**Vorgang.** Wird eine Kupfersulfatlösung in Natronlauge eingegossen (nicht umgekehrt, da sich sonst leicht etwas basisches Kupfersalz bildet), so fällt wasserhaltiges Kupferoxyd als schwarzer Niederschlag aus und Natriumsulfat ist in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Kupfersulfat}\\ 3\,.\,294{,}72}}{3\,(CuSO_4 \cdot 5\,H_2O)} + \underset{\substack{\text{Natriumhydroxyd}\\ 6\,.\,40{,}01}}{6\,NaOH} = \underset{\text{Kupferoxyd}}{3\,(CuO \cdot H_2O)} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na_2SO_4}$$

Das Auswaschen muß so lange fortgesetzt werden, bis alles Natriumsulfat entfernt ist, was man daran erkennt, daß Baryumnitratlösung in dem Filtrate keine weiße Trübung mehr von Baryumsulfat erzeugt.

Wird der Niederschlag schwach geglüht, so entweicht Wasser und Kupferoxyd bleibt zurück.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0103-7 DFG

**Eigenschaften.** Das Kupferoxyd stellt ein braunschwarzes, amorphes Pulver oder eine schwarze körnige Masse dar. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Säuren unter Bildung der entsprechenden Kupfersalze. In Ammoniak, namentlich bei Gegenwart von etwas Ammoniumchloridlösung löst sich Kupferoxyd mit blauer Farbe zu Kupferoxydammoniak, $CuO + (NH_4 \cdot OH)$. Bei sehr hoher Temperatur gibt das Kupferoxyd seinen Sauerstoff ab und es ist daher ein kräftiges Oxydationsmittel. Der Wasserstoff und Kohlenstoff der organischen Verbindungen wird von dem Kupferoxyd in der Glühhitze vollkommen zu Wasser und Kohlendioxyd oxydiert, weshalb es bei der Analyse dieser Körper Verwendung findet (Elementaranalyse).

**Aufbewahrung.** Kupferoxyd zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an und muß deshalb in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

**Prüfung.**

**1.** Man löse 1 g Kupferoxyd in 10 g verdünnter Schwefelsäure (1 + 5). Die Lösung muß vollständig klar sein und ohne Aufbrausen vor sich gehen (Karbonate).

**2.** Die Schwefelsäurelösung versetze man mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser, wodurch alles Kupfer als Sulfid gefällt wird. In dem Filtrate darf Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelammonium keine Veränderung hervorrufen, was Eisen, Zink oder Nickel anzeigen würde, die als Sulfide gefällt werden. Auch darf das Filtrat beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen (Alkalien, Zink).

**3.** Erhitzt man Kupferoxyd mit konz. Schwefelsäure in einem Reagenzglase gelinde, so dürfen sich keine sauren Dämpfe von Salpetersäure entwickeln, die angefeuchtetes blaues Lackmuspapier bläuen.

**4.** 2 g Kupferoxyd, in einem gewogenen Tiegel geglüht, dürfen nicht mehr als 0,06 bis 0,08 g an Gewicht verlieren, widrigenfalls eine unzulässige Menge Wasser vorhanden wäre.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Kupferoxyds = 79,57.
Molekulargewicht des Kupfersulfats = 249,72.
Molekulargewicht des Natriumhydroxyds = 40,01.

**1.** Wieviel Kupferoxyd erhält man von 80 g Kupfersulfat?
1 Molekül Kupfersulfat entspricht 1 Molekül Kupferoxyd.

$$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O \qquad CuO$$
$$249{,}72 \;:\; 79{,}57 = 80 : x$$
$$x = 25{,}5 \text{ g } CuO.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0104-3 DFG

2. Wieviel 15 proz. Natronlauge braucht man zur Fällung von 80 g Kupfersulfat?

1 Molekül Kupfersulfat braucht 2 Moleküle Natriumhydroxyd.

$$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O \quad 2\,NaOH$$
$$249{,}72 \quad : \quad 80{,}02 = 80 : x$$
$$x = 25{,}6\text{ g NaOH.}$$

Diese Menge Natriumhydroxyd entspricht: $\frac{25{,}6 \cdot 100}{15} = 170\,g$ 15 proz. Natronlauge.

## Cuprum sulfuricum.

*Cuprum sulfuricum purum. Kupfersulfat. Cuprisulfat. Reiner Kupfervitriol.*

**$CuSO_4 + 5\,H_2O$.**

Molekulargewicht = 249,72.

**Darstellung.** 60 g Kupferblech, welches man durch Abreiben mit Sand gut gereinigt und in kleine Stückchen zerschnitten hat, übergieße man in einem Kolben mit 200 g Wasser und füge ein erkaltetes, durch Glaswolle filtriertes Gemisch von 100 g englischer Schwefelsäure und 200 g Wasser hinzu. Man erwärme den Kolben auf dem Sandbade und setze in kleinen Portionen 160 g Salpetersäure hinzu. Findet keine Einwirkung mehr statt, so erwärme man die Flüssigkeit zum Sieden und filtriere noch heiß in eine Porzellanschale. Zur Vertreibung der Salpetersäure verdampfe man auf dem Sandbade zur Trockne und erhitze, bis sich schwere, weiße Dämpfe von Schwefelsäure entwickeln. Man läßt sodann erkalten, löse den Rückstand in 360 g siedendem Wasser und lasse kristallisieren. Die nach einem Tage abgeschiedenen Kristalle sammle man auf einem Trichter, wasche sie mit etwas kaltem Wasser ab, verdampfe die Mutterlauge bis zur Salzhautbildung und lasse kristallisieren. Die letzte Mutterlauge, welche die Verunreinigungen des Kupfers, wie Eisen, Zink, Nickel usw. und freie Schwefelsäure enthält, liefert keine reinen Kristalle mehr und wird entfernt. Die vereinigten Kristalle trockne man zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur. Die Ausbeute beträgt gegen 200 g.

**Vorgang.** Wird Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure erwärmt, so löst sich Kupfersulfat auf unter Freiwerden von Stickoxyd, das aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Kupfer}\\ 3\,.\,63{,}57}}{3Cu} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\ \text{säure}\\ 3\,.\,98{,}09}}{3H_2SO_4} + \underset{\substack{\text{Salpeter-}\\ \text{säure}\\ 2\,.\,63{,}02}}{2HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{11H_2O} = \underset{\substack{\text{Kupfersulfat}\\ 3\,.\,249{,}72}}{3(CuSO_4 \cdot 5H_2O)} + \underset{\substack{\text{Stick-}\\ \text{oxyd}}}{2\,NO}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0105-9 DFG

**Aufbewahrung.** Das Kupfersulfat muß vorsichtig in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden, da die Kristalle an der Luft allmählich oberflächlich verwittern.

**Eigenschaften.** Das Kupfersulfat stellt blaue, durchscheinende Kristalle dar, welche 5 Moleküle Kristallwasser besitzen. An trockner Luft verwittern sie wenig, beim Erhitzen auf 100° verlieren sie 4 Moleküle Kristallwasser; bei 200° geht alles Wasser weg und es hinterbleibt ein weißes Pulver, welches an der Luft wieder Wasser anzieht und dann wieder blau wird. Die Kristalle lösen sich in 3,5 Teilen kaltem und 1 Teil siedendem Wasser, in Weingeist ist es fast unlöslich.

Die wässerige Lösung reagiert sauer. Sie gibt mit Baryumnitratlösung einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat. Mit Ammoniakflüssigkeit im Überschusse versetzt, entsteht eine klare, tiefblaue Flüssigkeit, indem sich Kupfersulfat-Ammoniak, $CuSO_4 + 4\,NH_3$, bildet. Wird die Ammoniakflüssigkeit tropfenweise zugefügt, so scheidet sich zuerst basisches Kupfersulfat aus, welches sich im Überschusse von Ammoniak als Kupfersulfat-Ammoniak löst.

**Prüfung.** Leitet man in eine Lösung von 0,5 g Kupfersulfat in 25 ccm Wasser nach Ansäuern mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas ein, so scheidet sich alles Kupfer als Kupfersulfid, CuS, aus. Enthält das Präparat Eisen oder Zink, so werden diese Metalle aus der saueren Lösung mittels Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Versetzt man die abfiltrierte farblose Flüssigkeit mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, so fallen das Eisen und Zink als Sulfide heraus.

$$\underset{\text{Zinksulfat}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3} = \underset{\text{Zinksulfid}}{ZnS} + \underset{\text{Ammoniumsulfid}}{(NH_4)_2SO_4}$$

Verdampft man das ammoniakalische Filtrat und glüht den Rückstand, so darf höchstens 0,005 g bleiben (Eisen, Alkalien und alkalische Erden durch einen größeren Rückstand).

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Kupfers = 63,57.
Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,09.
Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,02.
Molekulargewicht des Kupfersulfats = 249,72.

**1.** Wieviel 95 proz. Schwefelsäure und 25 proz. Salpetersäure sind zur Lösung von 60 g Kupfer nötig?

1 Atom Kupfer braucht 1 Molekül Schwefelsäure und 3 Atome Kupfer brauchen 2 Moleküle Salpetersäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0106-5 DFG

$$\begin{array}{ccccc} Cu & & H_2SO_4 & & Cu \\ 63{,}57 & : & 98{,}09 & = & 60 : x \end{array}$$
$$x = 92{,}5 \text{ g } H_2SO_4.$$

Diese Menge $H_2SO_4$ entspricht 95 proz. Schwefelsäure:

$$95 : 100 = 92{,}5 : x$$
$$x = 97{,}3 \text{ g } H_2SO_4$$
$$\begin{array}{ccccc} 3\,Cu & & 2\,HNO_3 & & Cu \\ 190{,}7 & : & 126{,}04 & = & 60 : x \end{array}$$
$$x = 39{,}6 \text{ g } HNO_3.$$

Diese Menge $NHO_3$ entspricht $4 \times 39{,}6 = 158{,}4$ g 25 proz. Salpetersäure.

2. Wieviel kristallisiertes Kupfersulfat lieferte 60 g Kupfer? 1 Atom Kupfer entspricht 1 Molekül Kupfersulfat.

$$\begin{array}{ccccc} Cu & & CuSO_4 \cdot 5\,H_2O & & Cu \\ 63{,}57 & : & 249{,}72 & = & 60 : x \end{array}$$
$$x = 235{,}7 \text{ g } CuSO_4 \cdot 5\,H_2O.$$

## Emplastrum Lithargyri.

*Emplastrum Plumbi simplex. Emplastrum diachylon simplex. Bleipflaster.*

**Darstellung.** 1 kg Erdnußöl und 1 kg Schweineschmalz bringe man in einen blanken, geräumigen, kupfernen Kessel, so daß ungefähr der fünfte Teil desselben angefüllt ist, erhitze gelinde über Kohlenfeuer, bis hineingespritztes Wasser in der geschmolzenen Masse ein Prasseln erzeugt, nehme sodann den Kessel vom Feuer und füge 1 kg Bleiglätte hinzu, welche man zuvor durch ein Sieb geschlagen und mit ca. 200 ccm Wasser angerührt hat. Nachdem alles gut durcheinander gerührt ist, setze man den Kessel wieder auf das Feuer und bringe die Mischung, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel, zum Kochen. Man setze nun von 5 zu 5 Minuten ca. 30 ccm warmes destilliertes Wasser hinzu und trage Sorge, daß die Bleiglätte sich nicht an den Boden des Kessels ansetzt, weshalb man fortwährend umrühren muß und zwar mit der breiten Seite des Spatels auf dem Boden des Kessels. Wird beim Zufügen von Wasser ein starkes Poltern wahrgenommen, so ist dieses ein Beweis, daß die Masse zu heiß geworden, weil es an Wasser gemangelt hat. Man nimmt in diesem Falle den Kessel vom Feuer, rührt vorsichtig um, füge eine neue Quantität Wasser hinzu und setzt dann das Erhitzen fort. Solange die Masse hoch aufschäumt und die Dämpfe keinen stechenden Geruch besitzen,



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0107-1 DFG

fehlt es nicht an Wasser. Sobald aber das Schäumen nachläßt, muß Wasser hinzugesetzt werden, weil bei Wassermangel die Temperatur schnell steigt und dadurch ein Braunwerden des Pflasters veranlaßt wird. Auch der unangenehme, stechende Geruch der Dämpfe zeigt an, daß eine zu starke Erhitzung stattfindet. Die Mischung ist anfänglich rötlich, wird dann weißlichgrau und zuletzt weißlich. Das Kochen muß so lange fortgesetzt werden, bis die Pflasterbildung beendigt ist und das Pflaster die nötige Härte erlangt hat; was man daran erkennt, daß man einige Tropfen des Pflasters in kaltes Wasser gießt ,in welchem es erkaltet eine plastische Masse bildet, welche sich zwischen den Fingern kneten läßt, ohne denselben anzuhängen.

Das noch warme Pflaster gieße man in warmes Wasser und befreie es durch wiederholtes Durchkneten vom Glycerin. Will man das Pflaster möglichst vom Wasser befreien, so erwärme man es längere Zeit im Dampfbade mit gespannten Wasserdämpfen.

**Vorgang.** Fette sind Gemenge zusammengesetzter Äther des Glyzerins mit Fettsäuren, namentlich der Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure. Diese Verbindungen sind Glyzeride. Da das Glyzerin ein dreiatomiger Alkohol ist, $C_3H_5(OH)_3$, so heißt das Glyzerid der Palmitinsäure auch Tripalmitin, das der Stearinsäure Tristearin und das der Ölsäure Triolein.

Die Formel des Tripalmitins ist $C_3H_5(O \cdot C_{16}H_{31}O)_3$,
die des Tristearins $C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$,
die des Trioleins $C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_3$.

Das Schweinefett besteht aus ungefähr 40 % Tristearin und Tripalmitin und gegen 60 % Triolein, das Erdnußöl aus 75 % Triolein und etwa 25 % Tripalmitin und Triarachin, einem Glyzeride der Arachinsäure. Werden Fette mit ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden bei Gegenwart von Wasser gekocht, so verbinden sich die Fettsäuren mit den Metallen der Alkalien oder der alkalischen Erden zu Seifen und Glyzerin wird frei. Werden Fette mit Bleioxyd und Wasser gekocht, so verbinden sich die Fettsäuren mit dem Blei zu einem Pflaster und Glyzerin wird in Freiheit gesetzt. Das Bleipflaster stellt also Gemenge von Bleisalzen der Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Arachinsäure dar. So zerlegt sich das Tristearin bei der Pflasterbildung nach der Formel:

$$\underset{\text{Tristearin}}{2\,[C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3]} + \underset{\text{Bleioxyd}}{3\,PbO} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$
$$= \underset{\text{Stearinsaures Blei}}{3\,[Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2]} + \underset{\text{Glyzerin}}{2\,C_3H_5(OH)_3}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0108-7 DFG

Auf analoge Weise werden die Glyzeride der Palmitinsäure, Ölsäure und Arachinsäure beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser zerlegt.

**Eigenschaften und Prüfung.** Das Bleipflaster soll grauweiß bis gelblich sein. Ein rötliches Aussehen würde einen Gehalt an ungelöstem Bleioxyd oder Mennige anzeigen. Letztere würden sich ebenso wie metallisches Blei beim Auflösen einer Probe des Pflasters in heißem Terpentin zeigen, indem sie ungelöst zurückbleiben. Auch bei längerem Schmelzen des Pflasters bilden sie einen Bodensatz.

## Extractum ferri pomati.

*Eisenhaltiger Apfelextrakt.*

**Darstellung.** 1000 g reife, saure Äpfel zerstoße man in einem steinernen Mörser zu einem Brei, prese gut aus und versetze den Saft mit 20 g gepulvertem Eisen. Man erhitze nun die Mischung sogleich auf dem Wasserbade, anfangs gelinde, dann stärker bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Die mit Wasser auf 1000 g ergänzte Flüssigkeit lasse man nun einige Tage an einem külen Orte absitzen, filtriere und dampfe die geklärte Flüssigkeit im Wasserbade zu einem dicken Extrakte ein.

Die Ausbeute beträgt 100 bis 140 g.

**Vorgang.** Wird gepulvertes Eisen in den Saft der Äpfel gebracht, so löst die in demselben enthaltene Äpfelsäure das Eisen zu Ferromalat unter Entwicklung von Wasserstoff.

$$\underset{\text{Äpfelsäure}}{C_2H_3(OH)\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} = \underset{\text{Ferromalat}}{C_2H_3(OH)\begin{cases}COO\\COO\end{cases}>Fe} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

Man muß sogleich erwärmen, um zu verhindern, daß durch etwa eintretende Gärung des Apfelsaftes Milchsäure und Bernsteinsäure gebildet werde. Durch Oxydation an der Luft geht ein Teil des gebildeten Ferromalats in Ferrimalat über und da außerdem das Eisen mit der in dem Apfelsafte enthaltenen Gerbsäure gerbsaures Eisen bildet, so besteht der Extrakt demnach aus Ferromalat und Ferrimalat und etwas gerbsaurem Eisen.

**Eigenschaften.** Das Eisenextrakt stellt dickes, grünschwarzes, in Wasser klar lösliches Extrakt dar, von süßem, eigenartigem, nicht scharfem Geschmacke. Scharfer Geschmack würde auf die Bereitung des Extraktes aus Vogelbeeren, die sehr reich an Apfelsäure sind, hindeuten. Beim Auflösen in Wasser darf kein salzartiger, kristallinischer Rückstand, herrührend von bernsteinsaurem Eisenoxydul, beobachtet werden.



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0109-5 DFG

**Gehaltsbestimmung.** In einem Porzellantiegel äschere man 1 g Extrakt ein, befeuchte wiederholt mit einigen Tropfen Salpetersäure, glühe den Verdampfungsrückstand aus und löse ihn in 5 ccm heißer Salzsäure auf. Der Glührückstand ist Ferrioxyd, das von der Salzsäure zu Ferrichlorid gelöst wird.

$$\underset{\substack{\text{Ferrioxyd}\\ \text{entsprechend}\\ \text{2 Atomen Fe = 2 . 55, 85}}}{Fe_2O_3} + \underset{\substack{\text{Chlorwasser-}\\ \text{stoff}}}{6\,HCl} = \underset{\text{Ferrichlorid}}{2\,FCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Man verdünne die Lösung mit 20 ccm Wasser, lasse erkalten, setze 2 g Kaliumjodid hinzu und lasse 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenem Gefäße stehen. Es bildet sich Ferorchlorid, Kaliumchlorid und freies Jod.

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{2\,FeCl_3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{jodid}}}{2\,KJ} = \underset{\text{Ferrochlorid}}{2\,FeCl_2} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{chlorid}}}{2\,KCl} + \underset{\substack{\text{Jod}\\ \text{2 . 126,92}}}{2\,S}$$

Das ausgeschiedene Jod binde man durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung. Es sollen hierzu mindestens 9 ccm $^1/_{10}$ Normallösung gebraucht werden. Als Indikator dient Stärkelösung.

$$\underset{\substack{\text{Natriumthiosulfat}\\ \text{2 . 248,22}}}{2\,(Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O)} + \underset{\text{2 . 126,92}}{2\,J} = \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{jodid}}}{2\,NaJ} + \underset{\substack{\text{Natriumtetra-}\\ \text{thionat}}}{Na_2S_4O_6} + 10\,H_2O$$

2 Moleküle Natriumthiosulfat entsprechen 2 Atomen Jod und diese wurden von 2 Molekülen Ferrichlorid, entsprechend 2 Atomen Eisen in Freiheit gesetzt.

Es entspricht demnach 1 Atom Eisen 1 Atom Jod.

1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat bindet 0,012692 g Jod.

1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat entspricht deshalb 0,005585 g Eisen.

9 ccm entsprechen = 9 × 0,005585 = 0,05026 g Eisen.

In 100 g Eisenextrakt müssen demnach mindestens 5,02 g Eisen enthalten sein.

## Ferrum carbonicum saccharatum.

*Zuckerhaltiges Ferrokarbonat.*

**Darstellung.** 50 g Ferrosulfat löse man in 200 g siedenden Wassers, filtriere in eine etwa 1½ Liter fassende Glasflasche. Andererseits löse man 35 g Natriumbikarbonat in 500 g ausgekochten und auf 50—60° abgekühlten Wassers und filtriere in eine geräumige Flasche. Sodann gieße man die heiße Ferrosulfatlösung unter Umrühren zur Natriumbikarbonatlösung. Die Flasche fülle man rasch mit siedendem Wasser bis zum Halse,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0110-6 DFG

verschließe sie lose und lasse den Niederschlag absetzen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ziehe man mittels eines Hebers ab, fülle die Flasche wiederum mit abgekochtem heißem Wasser bis zum Halse, lasse den Niederschlag wieder absetzen, ziehe die überstehende Flüssigkeit abermals ab und wiederhole dieses so oft, bis die abgezogene Flüssigkeit durch Baryumnitratlösung kaum noch getrübt wird. Das Auswaschen soll möglichst beschleunigt werden, damit nicht eine größere Menge Ferrokarbonat in Ferrihydroxyd verwandelt wird.

Den von der Flüssigkeit möglichst befreiten Niederschlag bringe man in eine Porzellanschale, in welcher sich 10 g fein gepulverter Milchzucker und 30 g gepulverter Zucker befindet, spüle die Flasche mit 25 g Weingeist nach, verdampfe die Mischung im Dampfbade zur Trockne, zerreibe sie zu Pulver nud mische noch so viel ausgetrocknetes Zuckerpulver hinzu, bis das Gesamtgewicht 100 g beträgt.

**Vorgang.** Kommt eine wässerige Lösung von Ferrosulfat mit einer wässerigen Lösung von Natriumbikarbonat zusammen, so entsteht ein weißer Niederschlag von Ferrokarbonat unter Entweichen von Kohlendioxyd und Bildung von Natriumsulfat und Wasser.

$$\underset{\substack{\text{Ferrosulfat}\\ 278{,}03}}{FeSO_4 \cdot 7\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{bikarbonat}\\ 2\,.\,84{,}01}}{2\,NaHCO_3} = \underset{\substack{\text{Ferro-}\\ \text{karbonat}}}{FeCO_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{sulfat}}}{Na_2SO_4} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H_2O}$$

Das weiße Ferrokarbonat wird alsbald grauweiß und dann graugrün, da es sehr große Neigung besitzt, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und sich unter Entweichen von Kohlendioxyd zum Teil in Ferrihydroxyd zu verwandeln. Um diese Oxydation möglichst hintanzuhalten, verwendet man zur Fällung des Ferrosulfats Natriumbikarbonat, weil das dabei freiwerdende Kohlendioxyd die Luft aus dem Gefäße treibt, sowie zum Auflösen des Ferrosulfats und Natriumbikarbonats und zum Auswaschen des Niederschlags ausgekochtes und dadurch von Luft befreites Wasser. Auch füllt man beim Auswaschen des Niederschlags das Gefäß stets ganz voll mit heißem Wasser, um die Luft daraus zu verdrängen. Das Auswaschen bezweckt das Natriumsulfat zu entfernen. Die Oxydation des Ferrokarbonats durch den Sauerstoff der Luft erfolgt nach folgender Formel:

$$\underset{\substack{\text{Ferro-}\\ \text{karbonat}}}{2\,FeCO_3} + \underset{\substack{\text{Sauer-}\\ \text{stoff}}}{O} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\substack{\text{Ferri-}\\ \text{hydroxyd}}}{2\,Fe(OH)_3} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{2\,CO_2}$$

Auch das Eindampfen des Niederschlags mit Zucker bezweckt, den Einfluß des Sauerstoffs der Luft zu verringern und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0111-1 DFG

das Ferrokarbonat haltbarer zu machen. Ebenso verhindert der Weingeist, welcher zum Nachspülen der Flasche verwendet wird, beim Eindampfen die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Auch läßt sich mittels Weingeist der Niederschlag leichter aus der Flasche spülen.

**Eigenschaften.** Das Präparat stellt ein grünlichgraues, mittelfeines, süßes Pulver dar, schwach nach Eisen schmeckend, in 100 Teilen 9,5 bis 10 Teile Eisen enthaltend. In Salzsäure ist es unter reichlicher Kohlensäureentwicklung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit, welche Zucker, Ferrochorid und auch etwas Ferrichlorid enthält, löslich, da es neben Ferrokarbonat auch etwas Ferrihydroxyd enthält. Findet dabei kein starkes Aufbrausen statt, so ist das Präparat zersetzt, indem es sich zum größeren Teile durch den Sauerstoff der Luft zu Ferrihydroxyd oxydiert hat. (Formel siehe oben )

$$\underset{\text{Ferro-karbonat}}{FeCO_3} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Ferro-chlorid}}{FeCl_2} + \underset{\text{Kohlen-dioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Ferrihydroxyd}}{Fe(OH)_3} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff}}{3\,HCl} = \underset{\text{Ferrichlorid}}{FeCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Die mit Wasser verdünnte salzsaure Lösung gibt sowohl mit Kaliumferrocyanid- als mit Kaliumferricyanidlösung einen blauen Niederschlag.

Ferrichlorid erzeugt nämlich mit Kaliumferrocyanid einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau) (a), Ferrochlorid mit Kaliumferricyanid einen solchen von Ferroferricyanid (Turnbulls Blau) (b).

a) $$\underset{\text{Ferrichlorid}}{4\,FeCl_3} + \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{3\,(K_4(FeCy_6))} = \underset{\text{Ferriferrocyanid}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{12\,KCl}$$

b) $$\underset{\text{Ferrochlorid}}{3\,FeCl_2} + \underset{\text{Kaliumferricyanid}}{2\,K_3(FeCy_6)} = \underset{\text{Ferroferricyanid}}{Fe_3(FeCy_6)_2} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{6\,KCl}$$

**Prüfung.**

**1.** Man löse 1 g des Präparats mit Hilfe von möglichst wenig Salzsäure in 49 g Wasser und versetze mit Baryumnitratlösung, Es darf nur eine sehr schwache Trübung entstehen, herrührend von Natriumsulfat.

**2.** Zur Gehaltsbestimmung löse 1 g des Präparats in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme, wobei unter Kohlensäureentwicklung Ferrosulfat, und da das Präparat mehr oder weniger Ferrihydroxyd enthält, etwas Ferrisulfat gebildet wird.

Diese Lösung versetze man mit halbprozentiger Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen, vorübergehend bleibenden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0112-7 DFG

Rötung. Es wird dadurch das Ferrosulfat unter Mithilfe von Schwefelsäure in Ferrisulfat verwandelt unter gleichzeitiger Bildung von Manganosulfat und Kaliumsulfat.

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{10\,FeSO_4} + \underset{\text{Kalium-permanganat}}{2\,KMnO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{8\,H_2SO_4} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{5\,(Fe_2(SO_4)_3)} + \underset{\text{Manganosulfat}}{2\,MnSO_4} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H_2O}$$

Man bringe die Flüssigkeit in ein 100 ccm fassendes Glas, füge 2 g Kaliumjodid hinzu und lasse die Mischung eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäße stehen. Das Kaliumjodid reduziert das Ferrisulfat zu Ferrosulfat unter Bildung von Kaliumsulfat und Freiwerden von Jod.

$$\underset{\substack{\text{Ferrisulfat}\\ \text{entsprechend}\\ 2\,\text{Atome Fe}=2\,.\,55{,}85}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{jodid}}}{2\,KJ} = \underset{\text{Ferrosulfat}}{2\,FeSO_4} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{sulfat}}}{K_2SO_4} + \underset{\substack{\text{Jod}\\ 2\,.\,126{,}92}}{2\,J}$$

Hierauf bestimme man das freigemachte Jod mittels Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung, indem man von letzterer Lösung so viel hinzufügt, daß die Flüssigkeit hellgelb erscheint, etwa 10 Tropfen Stärkelösung zusetzt und die blaue Flüssigkeit dann mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung bis zur Entfärbung titriert. Es sollen bis zu diesem Punkte 17 bis 17,8 ccm von letzter Flüssigkeit verbraucht werden. Es bildet sich hierbei Natriumjodid und Natriumtetrathionat. Gegen das Ende der Reaktion färbt sich die Flüssigkeit durch Einwirkung des Jods auf das Stärkemehl blau.

$$\underset{\substack{\text{Natriumthiosulfat}\\ 2\,.\,248{,}22}}{2\,(Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O)} + \underset{\substack{\text{Jod}\\ 2\,.\,126{,}92}}{J_2} = \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{jodid}}}{2\,NaJ} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{tetrathionat}}}{Na_2S_4O_6} + \underset{\text{Wasser}}{10\,H_2O}$$

2 Moleküle Natriumthiosulfat entsprechen 2 Atome Jod und diese wurden von 1 Molekül Ferrisulfat, entsprechned 2 Atome Eisen, in Freiheit gesetzt. Es entspricht also 1 Atom Jod 1 Atom Eisen.

Zehntel Normal-Natriumthiosulfatlösung

1 ccm enthält 0,024822 g Natriumthiosulfat
1 ccm bindet 0,012692 g Jod
entsprechend 0,005855 g Eisen

17 bis 17,8 ccm entsprechen 17 bis 17,8 × 0,005855 = 0,094 g bis 0,0994 g Eisen.

Diese Menge Eisen soll in 1 g des Präparats enthalten sein; 100 g des letzteren sollen daher 9,49 bis 9,94 g Eisen enthalten.

**Aufbewahrung.** Da das zuckerhaltige Ferrokarbonat durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft sich teilweise in Ferrihydro-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0113-3 DFG

xyd verwandelt, so muß es in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden. Direktes Sonnenlicht wirkt der Oxydation des Eisens entgegen, und es ist daher gut, das Präparat in farblosen Gläsern aufzubewahren.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Ferrosulfats = 278,03.

Molekulargewicht des Natriumbikarbonats = 84,01.

Atomgewicht des Eisens = 55,85.

**1.** Wieviel Natriumbikarbonat brauchen 50 g Ferrosulfat zur Fällung?

1 Molekül Ferrosulfat braucht 2 Moleküle Natriumbikarbonat zur Fällung.

$$\begin{array}{ccccccc} FeSO_4 \cdot 7\,H_2O & & 2\,NaHCO_3 & & FeSO_4 \cdot 7\,H_2O & & \\ 278{,}03 & : & 168{,}02 & : & 50 & : & x \end{array}$$

$$x = 30{,}2 \text{ g } NaHCO_3.$$

**2.** Wieviel Eisen enthalten 100 g des Präparats, zu dessen Darstellung 50 g Ferrosulfat verwendet werden?

1 Molekül Ferrosulfat entspricht 1 Atom Eisen.

$$\begin{array}{ccccccc} FeSO_4 \cdot 7\,H_2O & & Fe & & FeSO_4 \cdot 7\,H_2O & & \\ 278{,}03 & : & 55{,}85 & = & 50 & : & x \end{array}$$

$$x = 10{,}04 \text{ g Fe}.$$

## Ferrum lacticum.

*Milchsaures Eisenoxydul. Ferrolaktat.*

$$\mathbf{Fe(C_3H_5O_3)_2 \cdot 3\,H_2O.}$$

Molekulargewicht = 287,98

**Darstellung.** 1 Liter abgerahmte Milch lasse man bei mittlerer Temperatur in einem offenen Gefäße so lange stehen, bis dieselbe geronnen ist, worauf man den Käsestoff abkoliert. 600 g dieser sauren Molke bringe man in ein zylindrisches Gefäß, füge 50 g abgerahmte Milch und 25 g speckigen, alten Kuhkäse, den man mit 100 g lauwarmen Wassers zu einer emulsionsartigen Flüssigkeit angerührt hat und hierauf noch 200 g lauwarmen Wassers, sowie 50 g Rohrzucker hinzu und lasse das Gemisch bei 25° bis 35° stehen. Andererseits zerreibe man etwa 200 g kristallisiertes Natriumkarbonat und bringe dieses in ein zu verschließendes Glas. Nach 1½ Tagen wird obiges Gemisch sauer reagieren und man neutralisiert die Säure mit Natriumkarbonat. Die Abstumpfung der Säure wiederholt man alle 1 bis 2 Tage und setze jeden dritten Tag 50 g zerriebenen Rohrzucker hinzu, bis im ganzen 200 g Rohrzucker zugesetzt sind. Die verdampfende Flüssigkeit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0114-9 DFG

wird von Zeit zu Zeit durch lauwarmes Wasser ergänzt. Reagiert die Flüssigkeit selbst nach dreitägigem Stehen nicht mehr sauer. so bringe man sie in einen Kolben, der nur $^2/_3$ davon angefüllt sein darf, erhitze zum Sieden und koliere nach dem Erkalten durch Flanell. Die Kolatur verdampfe man auf $^1/_4$ seines Volumens und versetze sie sogleich mit einer heißen Lösung von Ferrosulfat in der doppelten Menge Wasser. Man verwende hierzu so viel Ferrosulfat, als man Natriumkarbonat zur Sättigung der Flüssigkeit gebraucht hat. Die beim Vermischen der beiden Lösungen sich ausscheidenden schmutzigbraunen Flocken entferne man, indem man die noch heiße Flüssigkeit sogleich durch Flanell koliert und stelle dann die Kolatur einen Tag an einen kühlen Ort. Den sich ausscheidenden Kristallbrei bringe man auf ein leinenes Kolatorium, lasse die Mutterlauge abtropfen wasche mit wenig kaltem Wasser und zuletzt mit Weingeist nach und presse die Kristalle stark aus. Den ganzen, nicht zerstückelten Preßkuchen trockne man zwischen Fließpapier bei gelinder Wärme im Trockenschranke. Ist die Außenseite des getrockneten Preßkuchens mit braunem Ferrilaktat überzogen, so schabe man dieses ab und zerreibe dann die Masse zu einem Pulver. Die Ausbeute beträgt etwa 150 g.

**Vorgang.** Die Milch besteht im wesentlichen aus Wasser, Fett, Kasein, Eiweiß, Milchzucker und anorganischen Salzen. Das Fett ist in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen in der Milch emulsionsartig suspendiert. Läßt man die Milch ruhig stehen, so sammelt sich auf der Oberfläche der größte Teil des Fettes als Rahm ab und kann abgenommen werden. Läßt man die abgerahmte Milch einige Zeit an der Luft stehen, so nimmt sie eine saure Reaktion an und gerinnt, indem das Kasein sich ausscheidet. Das Kasein ist in der Milch an neutrales Alkaliphosphat gebunden und dadurch gelöst. Indem sich ein Teil Kasein beim Stehen der Milch an der Luft zersetzt, wird ein Teil Milchzucker veranlaßt, sich in Milchsäure zu verwandeln und diese verbindet sich mit einem Teil der Base der neutralen Alkaliphosphats und verwandelt letzteres in ein saures Salz, welches das Kasein nicht mehr in Lösung halten kann.

$$\underset{\text{Milchzucker}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Milchsäure}}{2\,(C_3H_6O_3)}$$

Die vom Kasein befreite Milch wird Molke genannt. Diese enthält Milchzucker, eine geringe Menge Kasein und Fett und die anorganischen Salze gelöst. Läßt man diese saure Molke bei 25° bis 35° an der Luft stehen, so beginnt die Milchsäure-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0115-5 DFG

gärung, indem sich durch die Einwirkung von Mikroorganismen, namentlich des Milchsäure-Bazillus, der Milchzucker in Milchsäure verwandelt. Dieser Bazillus findet sich auch in saurer Milch und faulem Käse. Nebenbei treten aber auch noch andere Zersetzungsprodukte, wie Alkohol, Buttersäure, Mannit, Gummi auf und es findet stets eine Entwicklung von Kohlensäure statt. Die sich bildende Milchsäure muß alsbald nach ihrer Entstehung durch Neutralisation mit Natriumkarbonat abgestumpft werden, wenn sich eine neue Menge Milchsäure bilden soll. Eine niedrigere Temperatur als 25° veranlaßt die Bildung von Alkohol, Essigsäure und Propionsäure, eine höhere Temperatur als 35° verwandelt die Milchsäure in Buttersäure (Buttersäuregärung). Auch Rohrzucker wird unter den gegebenen Bedingungen in Milchsäuregärung versetzt, indem er sich zuerst in Invertzucker verwandelt, der dann in Milchsäure übergeht.

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Invertzucker}}{(2\,C_6H_{12}O_6)}$$

$$\underset{\text{Invertzucker}}{(2\,C_6H_{12}O_6)} = \underset{\text{Milchsäure}}{4\,C_3H_6O_3}$$

Wird die gebildete Milchsäure nicht alsbald mit Natriumkarbonat abgestumpft, so geht die Milchsäure in Buttersäure über unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Wasserstoff.

$$\underset{\text{Milchsäure}}{2\,C_3H_6O_3} = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2\,H_2}$$

Wird die Milchsäure mit Natriumkarbonat neutralisiert, so bildet sich Natriumlaktat und Kohlendioxyd entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Milchsäure}\\ 2\,.\,90{,}05}}{2\,C_3H_6O_3} + \underset{\substack{\text{Natriumkarbonat}\\ 286{,}16}}{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O} = \underset{\substack{\text{Natriumlaktat}\\ 2\,.\,112{,}04}}{2\,C_3H_5NaO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{11\,H_2O}$$

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Natriumlaktat mit einer konzentrierten Lösung von Ferrosulfat, so scheidet sich beim Erkalten Ferrolaktat kristallinisch aus.

$$\underset{\substack{\text{Natriumlaktat}\\ 2\,.\,112{,}04}}{2\,C_3H_5NaO_3} + \underset{\substack{\text{Ferrosulfat}\\ 278{,}03}}{FeSO_4 \cdot 7\,H_2O} = \underset{\substack{\text{Ferrolaktat}\\ 287{,}98}}{Fe(C_3H_5O_3)_2 \cdot 3\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{sulfat}}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

**Aufbewahrung.** Da feuchte Luft die Bildung von braunem basischen Ferrilaktat veranlaßt, so ist das Ferrolaktat in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Direktes Sonnenlicht verhindert wie bei allen Ferrosalzen die Oxydation desselben.

**Eigenschaften.** Das Ferrolaktat stellt grünlichweiße, aus kleinen, nadelförmigen Kristallen bestehende Krusten oder ein

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0116-1 DFG

kristallinisches Pulver von eigenartigem Geruche dar. Es löst sich bei fortgesetztem Schütteln in einer verschlossenen Flasche von 15° mit grünlichgelber Farbe langsam in etwa 40 Teilen ausgekochtem Wasser, in 12 Teilen siedendem Wasser, sehr schwer in Weingeist. In der sauer reagierenden, wässerigen Lösung wird durch Kaliumferricyanidlösung sofort eine dunkelblaue Fällung von Ferroferricyanid (Turnbulls Blau) erzeugt.

$$\underset{\text{Ferrolaktat}}{3\,[Fe(C_3H_5O_3)_2]} + \underset{\text{Kaliumferricyanid}}{2\,[K_3(FeCy_6)]} = \underset{\text{Ferroferricyanid}}{Fe_3(FeCy_6)_2} + \underset{\text{Kaliumlaktat}}{6\,KC_3H_5O_3}$$

Mit Kaliumferrocyanidlösung entsteht in obiger Lösung ein hellblauer Niederschlag von Ferroferricyanid, $Fe_2(FeCy_6)$. Ist eine größere Menge von Ferrilaktat zugegen, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

$$\underset{\text{Ferrilaktat}}{4\,[Fe(C_3H_5O_3)_3]} + \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{3\,[K_4(FeCy_6)]} = \underset{\text{Ferriferrocyanid}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\text{Kaliumlaktat}}{12\,C_3H_5KO_3}$$

Wird eine kleine Menge Ferrolaktat auf dem Platinbleche geglüht, so entwickelt sich ein karamelähnlicher Geruch.

**Prüfung.**

**1.** Man löse 2 g Ferrolaktat in 98 g ausgekochtem Wasser.

a) 10 ccm dieser Lösung versetze man mit Bleiacetatlösung; es darf nur eine weißliche, opalisierende Trübung entstehen. Eine stärkere weißliche Trübung würde Salze fremder Säuren, wie Ferrosulfat, Ferrotartrat, Ferrocitrat, Ferromalat anzeigen.

b) Man säure 10 ccm der Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure an und versetze mit Schwefelwasserstoffwasser. Es darf höchstens eine weißlich opalisierende Trübung entstehen. Eine stärkere, weiße Trübung (Schwefel) würde einen zu hohen Gehalt von Ferrilaktat, eine dunkle Fällung fremde Metalle, wie Kupfer, Blei, anzeigen.

$$\underset{\text{Ferrilaktat}}{2\,Fe(C_3H_5O_3)_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Ferrolaktat}}{2\,[Fe(C_3H_5O_3)_2]} + \underset{\text{Schwefel}}{S} + \underset{\text{Milchsäure}}{2\,C_3H_6O_3}$$

c) Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung soll weder durch Baryumnitratlösung, noch durch Silbernitratlösung mehr als opalisierend getrübt werden. In ersterem Falle wäre Schwefelsäure, im letzteren Salzsäure zugegen.

d) 30 ccm der wässerigen Lösung versetze man mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure, koche einige Minuten lang, füge Natronlauge im Überschusse zu, filtriere und erhitze das Filtrat mit alkalischer Kupfertartratlösung. Es darf sich kein roter Niederschlag abscheiden. Es würde dieses die Anwesenheit von Kohlenhydraten, wie Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker, Dextrin usw. anzeigen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0117-7 DFG

Milchzucker und Traubenzucker vermögen beim Erhitzen alkalische Kupfertartratlösung unter Abscheidung von Kupferoxydul zu reduzieren, während Rohrzucker und Dextrin dieses nicht vermögen. Diese müssen erst durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in reduzierende Kohlenhydrate umgewandelt werden. Aus dem Rohrzucker entsteht dadurch unter Aufnahme von Wasser Invertzucker, ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker (a), aus dem Dextrin Traubenzucker (b).

a) $$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Invertzucker}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

b) $$\underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die alkalische Kupfertartratlösung wird in der Weise bereitet, daß man vor dem Gebrauche eine Kupfersulfatlösung mit einer alkalischen Natrium-Kaliumtartratlösung vermischt. Es bildet sich hierbei überbasisches Kupfer-Natrium-Kaliumtartrat.

$$\underset{\text{Kupfersulfat}}{CuSO_4} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Natrium-Kaliumtartrat}}{C_2H_2(OH)_2\begin{cases}CO\cdot OK\\CO\cdot ONa\end{cases}}$$

$$= \underset{\text{Überbasisches Kupfer-Natrium-Kaliumtartrat}}{C_2H_2(O_2Cu)\begin{cases}CO\cdot OK\\CO\cdot ONa\end{cases}} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Auf diese Lösung wirken Traubenzucker und Milchzucker reduzierend, indem sich rotes Kupferoxydul ausscheidet und unbekannte Oxydationsprodukte dieser Kohlenhydrate entstehen.

$$\underset{\text{Überbasisches Kupfer-Natrium-Kaliumtartrat}}{2\,C_2H_2(O_2Cu)\begin{cases}CO\cdot OK\\CO\cdot ONa\end{cases}} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

$$= \underset{\text{Kupferoxydul}}{Cu_2O} + \underset{\text{Natrium-Kaliumtartrat}}{2\,C_2H_2(OH)_2\begin{cases}CO\cdot OK\\CO\cdot ONa\end{cases}} + \underset{\text{Oxydationsprodukte der Kohlenhydrate}}{}$$

**2.** Beim Zerreiben von Ferrolaktat mit Schwefelsäure soll sich weder eine Gasentwickelung, noch bei halbstündigem Stehen der Mischung eine Braunfärbung bemerkbar machen. Eine Gasentwickelung würde die Anwesenheit von Karbonaten, eine Bräunung der Schwefelsäure organische Stoffe, wie Zucker, Gummi, Weinsäure usw. anzeigen.

**3.** Man befeuchte 1 g Ferrolaktat mit etwa 10 Tropfen Salpetersäure, verdunste diese bei gelinder Wärme und glühe den Rückstand, bis alle Kohle verbrannt ist. Durch die Salpetersäure wird das Eisen oxydiert und nach dem Glühen hinterbleibe nicht weniger als 0,27 g Eisenoxyd.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0118-3 DFG

2 Moleküle Ferrolaktat = 2 · 287,98 entsprechen 1 Molekül Eisenoxyd = 159,7 1 g Ferrolaktat hinterläßt daher beim Glühen $\frac{159,7}{575,96}$ = 0,277 g Eisenoxyd, entsprechend 27 % Eisenoxyd.

**4.** Da 1 Molekül Eisenoxyd = 159,7 — 2 Atom Eisen = 2 · 55,85, so entsprechen 27 % Eisenoxyd:
159,7 : 111,7 = 27 : x = 18,9 % Eisen.

Da 1 Molekül Eisenoxyd = 159,7 2 Moleküle Ferrolaktat = 2 · 287,98 entspricht, so entsprechen 27 % Eisenoxyd:
159,7 : 575,96 = 27 : x = 97,3 % Ferrolaktat.

Wird der Glührückstand (Eisenoxyd) mit Wasser behandelt, so darf das Filtrat beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen, und angefeuchtetes Lackmuspapier nicht bläuen, widrigenfalls Alkalikarbonate zugegen wären.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

| | | |
|---|---|---|
| Molekulargewicht des Natriumkarbonats | = | 286,16. |
| Molekulargewicht der Milchsäure | = | 90,05. |
| Molekulargewicht des Ferrosulfats | = | 278,03. |
| Molekulargewicht des Natriumlaktats | = | 112,04. |
| Molekulargewicht des Ferrolaktats | = | 287,98. |

**1.** Wieviel Milchsäure hat sich bei der Milchsäuregärung gebildet, wenn man zur Sättigung derselben 150 g kristallisiertes Natriumkarbonat braucht?

1 Molekül Natriumkarbonat sättigt 2 Moleküle Milchsäure

$$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O \quad 2\,C_3H_6O_3 \quad Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$$
$$286,6 : 180,10 = 150 : x$$
$$x = 94,5\text{ g } C_2H_6O_3.$$

**2.** Wieviel Natriumlaktat liefern 94 g Milchsäure?

1 Molekül Milchsäure liefert 1 Molekül Natriumlaktat.

$$C_3H_6O_3 \quad C_3H_5NaO_3 \quad C_3H_6O_3$$
$$90,05 : 112,04 = 94 : x$$
$$x = 117\text{ g } C_3H_5NaO_3.$$

**3.** Wieviel kristallisiertes Ferrosulfat braucht man zur Zersetzung von 117 g Natriumlaktat?

2 Moleküle Natriumlaktat brauchen 1 Molekül Ferrosulfat.

$$2\,C_3H_5NaO_3 \quad FeSO_4 \cdot 7\,H_2O \quad C_3H_5NaO_3$$
$$224,08 : 278,03 = 117 : x$$
$$x = 145,1\text{ g } FeSO_4 \cdot 7\,H_2O.$$

**4.** Wieviel Ferrolaktat liefern 117 g Natriumlaktat?

2 Moleküle Natriumlaktat entsprechen 1 Molekül Ferrolaktat.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0119-1 DFG

$$2\,C_3H_5NaO_3 \quad Fe(C_3H_5O_3)_2 \cdot 3\,H_2O \quad C_3H_5NaO_3$$
$$224{,}08 \;:\; 287{,}98 \;=\; 117 \;:\; x$$
$$x = 150{,}3\text{ g } Fe(C_3H_5O_3)_2 \cdot 3\,H_2O.$$

In der Praxis erhält man bedeutend weniger Ferrolaktat da ein Teil in der Mutterlauge gelöst bleibt.

## Ferrum oxydatum saccharatum.

*Ferrum oxydatum saccharatum solubile. Ferrisaccharat. Eisenzucker.*

Die chemische Formel dieser Verbindung ist nicht festgestellt. Sie stellt eine Verbindung von Ferrihydroxyd, Natriumhydroxyd und Zucker dar von unbestimmter Zusammensetzung.

**Darstellung.** 26 g Natriumkarbonat löse man in 150 g heißen Wassers, lasse vollständig erkalten und filtriere die Lösung. Andererseits verdünne man 30 g Ferrichloridlösung mit 150 g Wasser in einem etwa 1½ Liter fassenden Gefäße und setze obige Natriumkarbonatlösung portionenweise unter Umrühren hinzu mit der Vorsicht, daß bis gegen Ende der Fällung der entstehende Niederschlag beim Umrühren jedesmal wieder verschwinde. Gegen das Ende der Fällung verschwindet der entstehende Niederschlag nicht mehr und es wird zuletzt alles Eisen ausgefällt. Nachdem die Fällung vollendet, füge man etwa 1 Liter kaltes Wasser hinzu, lasse den Niederschlag absetzen, hebe die überstehende Flüssigkeit mittels eines Hebers ab, rühre den Niederschlag wiederum mit kaltem Wasser an, hebe die Flüssigkeit wiederum ab und wiederhole diese Operation so oft, bis eine Probe des Waschwassers mit 5 Raumteilen Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisierend getrübt wird. Sodann wird der Niederschlag auf ein angefeuchtetes, leinenes Koliertuch gesammelt, abtropfen gelassen und gelinde ausgedrückt, indem man ihn unter eine Presse bringt, welche man sehr langsam und vorsichtig anzieht. Den noch feuchten Niederschlag mische man in einer Porzellanschale mit 50 g mittelfein gepulverten Zucker durch Verreiben, so daß keine Klümpchen mehr vorhanden sind, setze 5 g Natronlauge hinzu und erhitze auf dem Wasserbade bis zur vollständigen, klaren Lösung. Man verdampfe nun unter Umrühren zur Trockne, zerreibe den Rückstand zu einem mittelfeinen Pulver und vermische dieses mit noch so viel mittelfein gepulverten Zucker, daß das Gewicht der Gesamtmenge 100 g beträgt.

**Vorgang.** Wird eine Lösung von Ferrichlorid mit einer Lösung von Natriumkarbonat in kleinen Portionen versetzt, so

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0120-1 DFG

entweicht beim Umrühren Kohlendioxyd und es entsteht ein Niederschlag von Ferrihydroxyd, der sich aber, solange eine hinreichende Menge Ferrichlorid zugegen ist, als basisches Ferrichlorid (Ferrioxychlorid) wieder löst. Ist aber die größere Menge Natriumkarbonatlösung zugesetzt, so löst sich das Ferrihydroxyd nicht mehr auf, und alles Eisen scheidet sich auf weiteren Zusatz von Natriumkarbonatlösung als Ferrihydroyxd aus.

$$\underset{\substack{\text{Ferrichlorid,}\\ \text{entsprechend}\\ \text{2 Atomen}\\ \text{Fe} = 2\,.\,55{,}85}}{2\,FeCl_3} + \underset{\substack{\text{Natriumkarbonat}\\ 3\,.\,286{,}16}}{3\,(Na_2CO_3 + 10\,H_2O)} = \underset{\text{Ferrihydroxyd}}{2\,Fe(OH)_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{chlorid}}}{6\,NaCl} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{3\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{27\,H_2O}$$

Das Auswaschen des Niederschlags muß so lange fortgesetzt werden, bis eine verdünnte Probe durch Silbernitratlösung nur mehr ganz wenig getrübt wird, bis also nur mehr ganz schwache Spuren von Natriumchlorid zugegen sind.

Wird der abgepreßte, noch feuchte Niederschlag mit Zucker zusammengebracht, so löst er sich nicht, wohl aber, wenn er mit etwas Natronlauge erwärmt wird, indem sich diese Stoffe zu Natriumferrisaccharat chemisch verbinden. Die chemische Formel dieser Verbindung ist nicht festgestellt.

**Aufbewahrung.** Da das Licht reduzierend auf den Eisenzucker einwirkt, so soll derselbe vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Das Arzneibuch schreibt dieses jedoch nicht vor.

**Eigenschaften.** Der Eisenzucker stellt ein rotbraunes, süßes Pulver dar, das schwach nach Eisen schmeckt, in 100 Teilen 2,8 bis 3 Teile Eisen enthaltend. 1 Teil Eisenzucker soll mit 20 Teilen heißem Wasser eine völlig klare, rotbraune, kaum alkalisch reagierende Lösung geben, welche durch Kaliumferrocyanidlösung allein nicht verändert, auf Zusatz von Salzsäure aber zuerst schmutzig-grün, dann rein blau gefärbt wird. Das Eisen kann nämlich in dem Eisenzucker durch die meisten Reagentien nicht nachgewiesen werden. Wird aber die Verbindung durch Salzsäure aufgehoben, wobei Ferrichlorid und Natriumchlorid gebildet wird, so erzeugt Kaliumferrocyanidlösung zuerst eine schmutzig grüne Färbung, bis nämlich die Umwandlung in Ferrichlorid völlig stattgefunden hat, dann aber eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{4\,FeCl_3} + \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{3\,[K_4(FeCy_6)]} = \underset{\text{Ferriferrocyanid}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{12\,KCl}$$

**Prüfung.**

**1.** 1 g des Präparats löse man in 10 ccm verdünnte Schwefel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0121-7 DFG

säure unter Erwärmen im Wasserbade, versetze die Lösung nach dem vollständigen Verschwinden der rotbraunen Farbe mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen vorübergehend bleibenden Rötung und nach eingetretener Entfärbung mit 2 g Kaliumjodid. Diese Mischung läßt man eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenem Gefäße stehen und titriert sie mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods. Es sollen hierzu 5 bis 5,3 ccm dieser Lösung verbraucht werden.

Die Schwefelsäure löst das Ferrihydroxyd des Eisenzuckers als Ferrisulfat auf.

$$\underset{\text{Ferrihydroxyd}}{2\,Fe(OH)_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

Hat durch die Einwirkung des Lichtes auf das Präparat teilweise Reduktion des Ferrihydroxyds zu Ferrohydroxyd stattgefunden, so löst sich dieses als Ferrosulfat und dieses wird durch die Kaliumpermanganatlösung in Ferrisulfat verwandelt.

Ausführung und Formulierung siehe bei Ferrum carbonicum saccharatum S. 103.

| Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung | | Eisen |
|---|---|---|
| 1 ccm | entspricht | 0,005585 g |
| 5 ccm | entsprechen | 5 × 0,005585 = 0,0279 g |
| 5,3 ccm | entsprechen | 5,3 × 0,005585 = 0,02968 g |

Diese Menge Eisen soll in 1 g Eisenzucker enthalten sein; 100 g des letzteren sollen mindestens 2,8 bis 2,968 g Eisen enthalten.

Zur Darstellung von 100 g Eisenzucker sollen 30 g Ferrichloridlösung verwendet werden und diese enthalten 3 g Eisen. Da aber eine geringe Menge Eisen bei der Darstellung des Eisenzuckers stets verloren geht, so begnügt sich das Arzneibuch mit obiger Menge.

**Stöchiometrische Berechnung.**

Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,16.

Atomgewicht des Eisens = 55,85.

Wieviel Natriumkarbonat braucht man zur Fällung von 30 g Ferrichloridlösung, welche 3 g Eisen enthält?

2 Moleküle Ferrichlorid, entsprechend 2 Atomen Eisen, brauchen 3 Moleküle Natriumkarbonat.

$$2\,Fe \quad 3\,(Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O) \quad Fe$$
$$111{,}7 \quad : \quad 858{,}48 \quad = \quad 3 \quad : \quad x$$
$$x = 23\text{ g } Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0122-3 DFG

## Ferrum sulfuratum.

*Eisensulfür. Einfach Schwefeleisen.*

**FeS.**

Molekulargewicht = 87,92.

**Darstellung.** In einem hessischen Tiegel bringe man schichtenweise 360 g Eisenteile und 240 g Schwefel. Den Tiegel decke man gut zu, und setze ihn in einen Windofen, worauf man ihn durch Kohlenfeuer zur Rotglut bringt. Das Gemenge fließt, und nachdem man es eine Viertelstunde im Fluß gehalten, gieße man die Masse auf eine kalte Eisenplatte aus. Nach dem Erkalten zerschlage man die Masse.

**Vorgang.** Befeuchtet man ein Gemenge von Eisen- und Schwefelpulver mit Wasser, so verbindet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit zu Schwefeleisen. Schneller geht diese Verbindung vor sich, wenn man Schwefel und Eisen der Glühhitze aussetzt.

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Schwefel}}{S} = \underset{\text{Eisensulfür}}{FeS}$$

**Eigenschaften.** Das durch Erhitzen von Eisenteilen mit Schwefel dargestellte Schwefeleisen stellt eine schwere, graubraune Masse dar von metallischem Bruche, ohne Geruch und Geschmack. Es ist in Wasser unlöslich, liefert aber mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure eine reichliche Menge von Schwefelwasserstoffgas und stellt daher ein bequemes Mittel zur Darstellung von Schwefelwasserstoffwasser dar.

Wird Schwefeleisen bei Luftzutritt erhitzt, so wird es schon bei mäßiger Temperatur in Ferrosulfat umgewandelt.

$$\underset{\text{Eisensulfür}}{FeS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{4\,O} = \underset{\text{Ferrosulfat}}{FeSO_4}$$

Wird Schwefeleisen einer höheren Temperatur ausgesetzt, so entweicht Schwefeldioxyd und Eisenoxyd bleibt zurück.

$$\underset{\text{Eisensulfür}}{2\,FeS} + \underset{\text{Sauerstoff}}{7\,O} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2}$$

An feuchter Luft verwandelt sich Schwefeleisen teilweise in Ferrosulfat.

**Aufbewahrung.** Das Schwefeleisen muß in einem wohlverschlossenem Gefäße an einem trockenen Orte aufbewahrt werden.



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0123-9 DFG

## Ferrum sulfuricum.

*Ferrosulfat. Reiner Eisenvitriol.*

**$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$.**

Molekulargewicht = 278,03.

**Darstellung.** In einem etwa 1 Liter fassenden Glaskolben mische man 90 g konzentrierte Schwefelsäure mit 300 g Wasser, indem man erstere in dünnem Strahle unter Bewegung des Kolbens in das Wasser eingießt. In die noch warme Mischung bringe man nach und nach 60 g Eisendraht, welchen man zuvor mit Bimsstein abgerieben und in kleine Stückchen zerschnitten hatte. Man erwärme so lange auf dem Wasserbade, bis sich nur mehr wenig Gasbläschen in der Flüssigkeit zeigen. Die Operation nehme man wegen der Spuren von Arsen- und Schwefelwasserstoff, welche sich neben Wasserstoff entwickeln, im Freien vor.

Findet nur mehr schwache Gasentwickelung statt, so filtriere man in ein Gefäß, in welchem sich 180 g Weingeist befindet, welchen man während der Filtration in kreisende Bewegung versetzt. Das ausgeschiedene Kristallmehl sammle man sofort auf einem leinenen Kolatorium, wasche es mit Weingeist aus, um die freie Schwefelsäure zu entfernen, presse sodann aus und trockne es auf Filtrierpapier ausgebreitet, am besten im direkten Sonnenlichte, an der Luft. Das trockne Salz ist sofort in trockne, nicht zu große Gläser zu bringen, die dicht zu verschließen sind.

**Vorgang.** Wird Eisen mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, so löst sich Ferrosulfat und Wasserstoffgas entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Eisen}\\55{,}85}}{Fe} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\98{,}09}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{7\,H_2O} = \underset{\substack{\text{Ferrosulfat}\\278{,}03}}{FeSO_4 \cdot 7\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Wasser-}\\\text{stoff}}}{H_2}$$

Es scheidet sich das Ferrosulfat mit 7 Molekülen Kristallwasser aus, weil das Salz in Weingeist unlöslich ist.

Die vorgeschriebene Menge Schwefelsäure reicht nicht aus, um alles Eisen aufzulösen. Trotzdem wird bei dieser Darstellungsweise nicht alle Schwefelsäure an das Eisen gebunden, so daß die Ferrosulfatlösung noch etwas freie Schwefelsäure enthält. Wäre letzteres nicht der Fall, und wäre alles Eisen aufgelöst, so würde die Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat sofort erfolgen.

Da direktes Sonnenlicht reduzierend auf das Ferrisulfat einwirkt, so kann beim Trocknen des Salzes im Sonnenlichte keine Oxydation des Ferrosulfats stattfinden. Um aber eine teilweise Verwitterung des Salzes zu verhindern, darf das Salz nicht zu lange an der Sonne liegen bleiben, und muß dasselbe sofort nach

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0124-5 DFG

dem Trocknen in ein trocknes, gut zu verschließendes Gefäß gebracht werden.

**Aufbewahrung.** Das Ferrosulfat besitzt, besonders im feuchten Zustande, große Neigung, sich zu oxydieren. Es muß daher das trockne Salz vor Feuchtigkeit geschützt in gut verschlossenen, nicht zu großen Gläsern aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Ferrosulfat stellt ein kristallinisches, an trockner Luft verwitterndes, hellgrünes Pulver dar, welches sich in 1,8 Teilen Wasser mit bläulichgrüner Farbe löst.

Versetzt man 10 ccm einer sehr verdünnten Lösung (z. B. 0,1 des Salzes in 50 ccm Wasser) mit Kaliumferricyanidlösung, so entsteht ein tiefblauer Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbulls Blau).

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{3\,FeSO_4} + \underset{\text{Kaliumferricyanid}}{2\,[K_3(FeCy_6)]} = \underset{\text{Ferroferricyanid}}{Fe_3(FeCy_6)_2} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{3\,K_2SO_4}$$

10 ccm obiger verdünnter Lösung geben mit Baryumnitratlösung einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat, der in verdünnten Säuren unlöslich ist.

**Prüfung.**

**1.** Wird 1 g des Präparats in 19 ccm ausgekochtem und abgekühltem Wasser gelöst, so sei die Lösung klar, von bläulichgrüner Farbe und fast ohne Wirkung auf blaues Lackmuspapier.

Ist die Lösung braungelb oder scheidet sich ein gelber Absatz aus, und wird blaues Lackmuspapier stark gerötet, so hat teilweise Oxydation stattgefunden, indem sich unlösliches basisches Ferrisulfat gebildet und Schwefelsäure frei geworden ist.

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{2\,(FeSO_4 \cdot 7\,H_2O)} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Basisches Ferrisulfat}}{Fe_2SO_4(OH)_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{11\,H_2O}$$

**2.** Man löse 2 g des Salzes in etwa 20 ccm Wasser, und erwärme mit einigen Tropfen Salpetersäure, wodurch das Ferrosulfat in Ferrisulfat übergeführt und Ferrinitrat gebildet wird. Dabei wird Stickstoffoxyd frei welches aber aus der Luft Sauerstoff anzieht und als Stickstoffdioxyd in gelben Dämpfen entweicht.

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{2\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Ferrinitrat}}{2\,Fe(NO_3)_3} + \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

Man versetze die Lösung mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit; es scheidet sich Ferrihydroxyd aus und Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat ist in Lösung.

$$\underset{\text{Ferrisulfat}}{2\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Ferrinitrat}}{2\,Fe(NO_3)_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{18\,NH_3}$$
$$= \underset{\text{Ferrihydroxyd}}{6\,Fe(OH)_3} + \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{6\,(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{6\,(NH_4)NO_3}$$



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0125-1 DFG

a) Das Filtrat muß farblos erscheinen. Enthält das Präparat Kupfersulfat, so löst sich dieses auf Zusatz von Ammoniak als Kupfersulfat-Ammoniak, $CuSO_4 + 4\,H_2O$, und das Filtrat erscheint blau.

b) 10 ccm obigen Filtrats versetze man mit Schwefelwasserstoffwasser, wodurch keine Veränderung entstehen darf. Enthält das Präparat Zinksulfat, so bildet sich ein lösliches Additionsprodukt von Zinksulfat und Ammoniak, $ZnSO_4 + 4\,NH_3 + 4H_2O$, und im Filtrate entsteht durch Schwefelwasserstoff ein weißer Niederschlag von Zinksulfid. Ist ein Mangansalz zugegen, so erzeugt Schwefelwasserstoff einen fleischfarbenen Niederschlag von Mangansulfid.

c) Die Hälfte obigen Filtrats verdampfe man in einem Porzellantiegel zur Trockne und glühe den Rückstand; es darf höchstens 0,001 g Rückstand bleiben (Salze der Alkalien und des Magnesiums).

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Eisens = 55,85.
Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,09.
Molekulargewicht des Ferrosulfats = 278,03.
Molekulargewicht des wasserfreien Ferrosulfats = 151,92.
Molekulargewicht des Wassers = 18,01.

**1.** Wieviel Eisen vermögen 90 g 98 proz. Schwefelsäure als Ferrosulfat aufzulösen?

90 g 98 proz. Schwefelsäure enthalten $\frac{90 \cdot 98}{100} = 88{,}2$ g $H_2SO_4$.

1 Molekül Schwefelsäure vermag 1 Atom Eisen zu lösen.

$$\begin{array}{ccccc} H_2SO_4 & & Fe & & H_2SO_4 \\ 98{,}09 & : & 55{,}85 & = & 88{,}2 : x \end{array}$$

$$x = 50{,}2 \text{ g Fe.}$$

Da nach obiger Vorschrift die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Eisen nicht durch längeres Erwärmen unterstützt wird, so wird die Schwefelsäure nicht vollständig an das Eisen gebunden; es bleibt ein Teil Schwefelsäure ungebunden und es wird sich weniger Eisen auflösen, als obiger Berechnung entspricht.

**2.** Wieviel Ferrosulfat geben 50 g Eisen?

1 Atom Eisen entspricht 1 Molekül Ferrosulfat.

$$\begin{array}{ccccc} Fe & & FeSO_4\,7\,H_2O & & Fe \\ 55{,}85 & : & 278{,}03 & = & 50 : x \end{array}$$

$$x = 248{,}9 \text{ g } FeSO_4 \cdot 7\,H_2O.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0126-7 DFG

Da aber nach obiger Vorschrift nicht alles Eisen von der Schwefelsäure gelöst wird, so wird man in der Praxis weit weniger Ferrosulfat erhalten.

**3.** Wieviel wasserfreies Ferrosulfat und Kristallwasser enthalten 100 g kristallisiertes Ferrosulfat?

1 Molekül kristallisiertes Ferrosulfat besteht aus 1 Molekül wasserfreiem Ferrosulfat und 7 Molekülen Kristallwasser.

$$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O \quad FeSO_4 \quad FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$$
$$278{,}03 : 151{,}92 = 100 : x$$
$$x = 54{,}64\text{ g } FeSO_4.$$
$$7\,H_2O$$
$$278{,}03 : 126{,}07 = 100 : x$$
$$x = 45{,}36\text{ g } H_2O.$$

## Ferrum sulfuricum siccum.

*Getrocknetes Ferrosulfat.*

**Darstellung.** 100 g Ferrosulfat breite man auf Filtrierpapier etwa ½ cm hoch locker aus, decke ein Filtrierpapier darüber und lasse einige Zeit bei einer Temperatur von 20° bis 30° liegen. Es findet dabei eine oberflächliche Verwitterung statt. Hierauf bringe man das Salz in eine tarierte Porzellanschale, erwärme unter bisweiligem Umrühren auf dem Wasserbade und zuletzt auf dem Sandbade bei ca. 100°, bis der Rückstand 65 bis 64 g beträgt, worauf man das Salz zu einem mittelfeinen Pulver zerreibt und in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt.

**Vorgang.** Wird kristallisiertes Ferrosulfat im Wasserbade erwärmt, so schmilzt dasselbe in seinem Kristallwasser. Um dieses zu vermeiden, läßt man das Salz zuerst oberflächlich verwittern. Es schmilzt dann im Wasserbade erwärmt nicht mehr. Hat dasselbe einen Gewichtsverlust von 36 g erlitten, so besitzt es noch ungefähr 1 Molekül Kristallwasser.

**Aufbewahrung.** Da das Salz begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so muß es in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das getrocknete Ferrosulfat stellt ein weißliches Pulver dar, das sich in Wasser zu einer meist opalisierend getrübten Flüssigkeit langsam löst. Ist die Lösung nicht klar, so enthält das Präparat basisches Ferrisulfat.

**Prüfung.**

**1.** Das Präparat entspreche den Anforderungen, welche in betreff der Reinheit an das Ferrosulfat gestellt werden. Es sei

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0127-3 DFG

also frei von basischem Ferrisulfat, Kupfersulfat, Mangansulfat, Zinksulfat, von Salzen der Alkalien und Erden. Siehe beim vorhergehenden Präparat.

**2.** Den Eisengehalt bestimmt man, indem man 0,2 g des Präparats in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure löst, und die Lösung mit halbprozentiger Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Rötung versetzt Es wird dadurch das Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydiert.

Formel siehe bei Ferrum carbonic. sacchar.

Nachdem man die Flüssigkeit durch Zusatz von Weinsäurelösung wieder entfärbt hat, wodurch das überschüssige Kaliumpermanganat entfernt wird, versetze man mit 2 g Kaliumjodid und lasse die Mischung 1 Stunde lang in einem verschlossenen Glase stehen. Das Kaliumjodid reduziert das Ferrisulfat zu Ferrosulfat unter Freiwerden von Jod.

Formel siehe bei Ferrum carbonicum saccharat.

Das freie Jod wird durch Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bestimmt, wie bei Ferrum carbonicum saccharatum angegeben. Als Indikator wird Stärkelösung angewendet. Es sollen hierzu mindestens 10,8 ccm der Lösung verbraucht werden.

1 Molekül Ferrisulfat, entsprechend 2 Atomen Eisen, macht 2 Atome Jod frei. Letztere werden von 2 Molekülen Natriumthiosulfat gebunden. Siehe bei Ferrum carbonic. saccharatum.

1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung enthält 0,024822 g Natriumthiosulfat und bindet 0,012692 g Jod, entsprechend 0,005585 g Eisen.

10,8 ccm obiger Lösung entsprechen daher $10,8 \times 0,005585 = 0,06031$ g Eisen.

Diese Menge soll in 0,2 g des Präparats enthalten sein; in 100 g sollen mindestens $500 \times 0,06031 = 30,15$ g Eisen enthalten sein.

## Hexamethylentetramin.

*Hexamethylentetramin — Urotropin.*

$$(CH_2)_6 \cdot N_4.$$

Molekulargewicht = 140,14.

**Darstellung.** Man bringe in eine Porzellanschale 200 g Formaldehydlösung und versetze sie im Überschusse mit Ammoniakflüssigkeit (etwa 220 g). Alsdann dampfe man langsam im Wasserbade ein. Die gebildeten Kristalle kristallisiere man aus Alkohol um, woraus sich kurze, sechsseitige Säulen ausscheiden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0128-8 DFG

**Vorgang.** Wird Formaldehyd mit Ammoniak im Überschuß eingedampft, so bildet sich Hexamethylentetramin und Wasser.

$$\underset{\substack{\text{Formaldehyd}\\ 6\,.\,30{,}02}}{6\,H\cdot COH} + \underset{\substack{\text{Ammoniak}\\ 4\,.\,17{,}03}}{4\,NH_3} = \underset{\substack{\text{Hexamethylen-}\\ \text{tetramin}\\ 140{,}14}}{(CH_2)_6N_4} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

**Eigenschaften.** Hexamethylentetramin stellt ein farbloses, kristallinisches Pulver dar, das sich beim Erhitzen verflüchtigt, ohne zu schmelzen. Es löst sich in 1,5 Teilen Wasser und in 10 Teilen Weingeist. Die Lösungen bläuen Lackmuspapier.

**Prüfung.**

1. Man löse 3 g Hexamethylentetramin in 57 g Wasser.

a) Man erhitze 20 ccm der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure; es wird der Geruch nach Formaldehyd bemerkbar, indem eine Spaltung in Formaldehyd und Ammoniak eintritt.

$$\underset{\substack{\text{Hexamethylen-}\\ \text{tetramin}}}{(CH_2)_6N_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$
$$= \underset{\text{Formaldelyd}}{6\,H\cdot CHO} + \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{2\,(NH_4)_2SO_4}$$

Fügt man nun überschüssige Natronlauge zu und erwärmt von neuem, so entwickelt sich Ammoniak.

$$\underset{\text{Ammoniumsulfat}}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{hydroxyd}}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{sulfat}}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

b) Man versetze je 10 ccm der Lösung

α) mit Silbernitratlösung. Es entsteht ein weißer Niederschlag von der Formel $2\,(CH_2)_6N_4 + 3\,AgNO_3$, der sich im Überschusse von Hexamethylentetramin wieder löst;

β) mit Baryumnitratlösung;

γ) mit Schwefelwasserstoffwasser. Es darf keine Veränderung entstehen. Im ersteren Falle würde bei Gegenwart von Schwefelsäure eine weiße Fällung von Baryumsulfat, im zweiten bei Anwesenheit von Schwermetallsalzen eine dunkle Fällung von Metallsulfid entstehen;

δ) mit Neßlers Reagens und erhitze zum Sieden. Es darf weder Färbung noch Trübung entstehen, widrigenfalls Ammoniumsalze oder Paraformaldehyd zugegen wäre.

Das Neßlers-Reagens ist eine Lösung von Quecksilberjodid-Kaliumjodid mit Kalilauge. Bei Gegenwart eines Ammoniumsalzes entsteht ein rotbrauner gefärbter Niederschlag oder eine Gelbfärbung von Oxydimercuriammoniumjodid.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0129-6 DFG

$$\underset{\text{Quecksilberjodidjodkalium}}{4\,(HgJ_2 + KJ)} + \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{2\,NH_4Cl} + \underset{\text{Kaliumhydrid}}{8\,KOH}$$

$$= \underset{\text{Oxydimercuriammoniumjodid}}{2\,(HgJNH_2 + HgO)} + \underset{\text{Kaliumjodid}}{10\,KJ} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{2\,KCl} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

Paraformaldehyd $(CH_2O)_3$ scheidet aus Neßlers Reagens einen rotgelben, bald grau werdenden Niederschlag aus.

**2.** Man löse 1 g Hexamethylentetramin in 99 ccm Wasser füge 5 ccm Salpetersäure zu und dann einige Tropfen Silbernitratlösung. Es darf höchstens opalisierende Trübung entstehen, widrigenfalls eine zu große Menge Salzsäure verhanden.

**3.** Man verbrenne 1 g Hexamethylentetramin in einem gewogenen Tiegel. Es darf nicht mehr als 0,001 g Rückstand bleiben.

**Stöchiometrische Berechnung.**

Molekulargewicht des Formaldehyds = 30,02.

Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,03.

Molekulargewicht des Hexamethylentetramin = 140,14.

1. Wieviel 10 proz. Ammoniakflüssigkeit braucht man, um 200 g 35 proz. Formaldehydlösung in Hexamethylentetramin zu verwandeln?

3 Moleküle Formaldehyd brauchen 2 Moleküle Ammoniak.

200 g 35 proz. Formaldehydlösung enthalten 70 g Formaldehyd.

$$\begin{array}{ccccc} 4\,CH_2O & & 2\,NH_3 & & CH_2O \\ 120{,}08 & : & 34{,}06 & = & 70 : x \end{array}$$

$$x = 19{,}86\text{ g } NH_3$$

Diese Menge Ammoniak entspricht 198,6 g 10 proz. Ammoniakflüssigkeit.

2. Wieviel Hexamethylentetramin erhält man von 200 g 35 proz. Formaldehydlösung?

6 Moleküle Formaldehyd entsprechen 1 Molekül Hexamethylentetramin.

200 g 35 proz. Formaldehydlösung enthalten 70 g Formaldehyd.

$$\begin{array}{ccccc} 6\,CH_2O & & (CH_2)_6N_4 & & CH_2O \\ 180{,}12 & : & 140{,}14 & = & 70 : x \end{array}$$

$$x = 54{,}46\text{ g } (CH_2)_6N_4.$$

## Reinigung des metallischen Quecksilbers.

**Hg.**

Atomgewicht = 200.

**Reinigung.** Das käufliche Quecksilber enthält stets mechanisch anhaftende Verunreinigungen wie Staub und eine größere oder

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0130-7 DFG

geringere fremder Menge Metalle wie Silber, Blei, Kupfer, Wismut, Zinn und Antimon beigemengt.

Um das Quecksilber von mechanisch beigemengten Verunreinigungen zu befreien, filtriere man dasselbe durch ein starkes Filtrierpapier, das am Grunde mit einer feinen Nadel von innen nach außen durchlöchert ist.

Um das Quecksilber von fremden Metallen zu befreien, bringe man es in eine starkwandige Glasflasche, übergieße es mit dem gleichen Volumen offizineller Salpetersäure, die vorher mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt wurde, und lasse unter zeitweiligen kräftigem Umschütteln einige Tage stehen. Nach dieser Zeit bringe man den Flascheninhalt in einen Scheidetrichter, lasse das Quecksilber abfließen und wasche es wiederholt mit Wasser solange aus, bis letzteres Lackmuspapier nicht mehr rötet. Sodann trenne man das Quecksilber vom Wasser mittels des Scheidetrichters und trockne es in einer Porzellanschale mit Filtrierpapier ab. Letzteres geschieht, indem man in die Schale einige Lagen Filtrierpapier ausbreitet, das Quecksilber darauf gießt und auf die Oberfläche des Metalls Filtrierpapier legt.

**Vorgang.** Die dem Quecksilber beigemengten fremden Metalle wie Silber, Kupfer, Blei, Wismut werden von der verdünnten Salpetersäure direkt als Nitrate gelöst und können so aus dem Quecksilber entfernt werden. Gleichzeitig bildet sich auch Mercuronitrat (a), aus welchem die fremden Metalle das Quecksilber wieder frei machen, während sie selbst in lösliche Nitrate übergehen (b).

a) $$\underset{\text{Quecksilber}}{6\,Hg} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Mercuronitrat}}{3\,Hg_2(NO_3)_2} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

b) $$\underset{\text{Mercuronitrat}}{Hg_2(NO_3)_2} + \underset{\text{Silber}}{2\,Ag} = \underset{\text{Quecksilber}}{2\,Hg} + \underset{\text{Silbernitrat}}{2\,AgNO_3}.$$

Antimon und Zinn gehen mit verdünnter Salpetersäure in unlösliche Oxyde über.

$$\underset{\text{Antimon}}{2\,Sb} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} = \underset{\text{Antimonoxyd}}{Sb_2O_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Die Oxyde werden durch Abspülen und Filtrieren des Quecksilbers entfernt.

**Eigenschaften.** Reines, metallisches Quecksilber ist ein flüssiges, silberweißes Metall, das ungefähr bei $-39^0$ erstarrt und bei ungefähr $357^0$ siedet, wobei es sich in einen farblosen Dampf verwandelt. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur ist es in nicht unbeträchtlicher Menge flüchtig. Mit den meisten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0131-3 DFG

Metallen verbindet es sich zu sogenannten Amalgamen. Werden diese erhitzt, so verflüchtigt sich das Quecksilber. Sein spezifisches Gewicht beträgt 13,56.

**Prüfung.**

1. Reines Quecksilber besitzt eine glänzende Oberfläche, die sich auch beim Schütteln mit Luft nicht verändert. Unreines Quecksilber ist an seiner Oberfläche meist mit einem matten Häutchen bedeckt, welches aus den Amalgamen der fremden Metalle besteht. Auch scheidet sich beim Schütteln mit Luft bei Gegenwart von fremden Metallen ein graues Pulver von Metalloxyden aus.

2. Man erhitze Quecksilber mit Salpetersäure. Es muß sich vollkommen lösen, indem sich Mercurinitrat bildet.

$$\underset{\text{Quecksilber}}{3\,Hg} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Mercurinitrat}}{3\,Hg(NO_3)_2} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

Bleibt ein weißer Niederschlag, so kann dieser von Oxyden des Zinns und Antimons herrühren.

Formel siehe oben beim Vorgang.

## Hydrargyrum bichloratum.

*Hydrargyrum bichlorat. corrosivum. Mercurichlorid. Quecksilberchlorid. Sublimat.*

$HgCl_2$.

Molekulargewicht = 270,9.

**Darstellung.**

1. In eine Porzellanschale bringe man 30 g Quecksilberoxyd und 42 g offizinelle Salzsäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt wurde, und erwärme auf dem Drahtnetze, bis vollständige Lösung stattgefunden hat. Die noch heiße Lösung filtriere man und setze sie zur Kristallisation bei Seite. Die abgeschiedenen Kristalle bringe man auf ein Filter, lasse gut abtropfen und trockne sie bei mäßiger Temperatur zwischen Filtrierpapier. Die Mutterlauge verdampfe man zur Gewinnung weiterer Kristalle. Die Ausbeute beträgt etwa 35 g.

2. 50 g metallisches Quecksilber erwärme man in einer Porzellanschale mit einem Gemisch von 100 g reiner Salzsäure und 50 g reiner Salpetersäure bis zur völligen Lösung entweder im Freien oder unter einem Abzug. Die Lösung dampfe man zur Trockne ein und bringe den Rückstand mit heißem Wasser zur Lösung. Die Lösung filtriere man, wenn nötig, verdampfe zur Kristallisation, und behandle die Kristalle wie oben angegeben. Die Ausbeute beträgt ungefähr 65 g.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0132-9 DFG

**Vorgang.**

1. Wird Quecksilberoxyd mit verdünnter Salzsäure erwärmt, so bildet sich Quecksilberchlorid und Wasser.

$$\underset{\substack{\text{Queck-}\\\text{silberoxyd}\\216}}{HgO} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}\\2\,.\,36{,}47}}{2\,HCl} = \underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\\text{chlorid}\\270{,}9}}{HgCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

2. Wird Quecksilber mit einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser) erwärmt, so löst sich Quecksilberchlorid auf und Stickoxyd wird frei, das aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd in gelben Dämpfen entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Quecksilber}\\3\,.\,200}}{3\,Hg} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}}}{6\,HCl} + \underset{\substack{\text{Salpeter-}\\\text{säure}}}{2\,HNO_3} = \underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\\text{chlorid}\\3\,.\,270{,}9}}{3HgCl_2} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

**Eigenschaften.** Quecksilberchlorid stellt schwere, weiße, durchscheinende, rhombische Kristalle oder strahlig kristallinische Stücke dar. Letztere sehen dem Calomel sehr ähnlich, unterscheiden sich aber von ihm äußerlich dadurch, daß sie beim Ritzen mit dem Fingernagel keinen gelben Strich erkennen lassen und verrieben ein weißes — nicht gelbliches Pulver geben. Es löst sich in 16 Teilen Wasser von 15°, in 3 Teilen siedendem Wasser sowie in 3 Teilen Weingeist, in etwa 17 Teilen Äther, leichter in wasser- oder alkoholhaltigem Äther. Die wässerige Lösung (1 + 19) rötet Lackmuspapier. Die sauere Reaktion verschwindet auf Zusatz von Alkalichloriden z. B. Natriumchlorid, indem sich ein neutrales Doppelsalz bildet. Es wird dadurch auch die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Wasser bedeutend erhöht. Man löse 1 g Quecksilberchlorid in 19 g Wasser und versetze die Lösung

a) mit Silbernitratlösung; es entsteht ein weißer Niederschlag von Silberchlorid, während Mercurinitrat in Lösung geht;

b) mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser; es entsteht ein schwarzer Niederschlag von Mercurisulfid.

**Aufbewahrung.** Da das Quecksilberchlorid sehr giftig wirkt, so ist es sehr vorsichtig aufzubewahren.

**Prüfung.** Man erhitze eine kleine Menge Querksilberchlorid in einem Probierrohre; es schmilzt und verflüchtigt sich vollkommen. Ein Rückstand würde fremde Beimengungen anzeigen.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Quecksilbers = 200.

Molekulargewicht des Quecksilberoxyds = 216.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0133-5 DFG

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,47.
Molekulargewicht des Quecksilberchlorids = 270,9.

1. Wieviel 25 proz. Salzsäure braucht man zur Lösung von 30 g Quecksilberoyxd?

1 Molekül Quecksilberoxyd braucht 2 Moleküle Chlorwasserstoff.

$$\begin{array}{ccccc} HgO & & 2\,HCl & & HgO \\ 216 & : & 72{,}94 & = & 30 \;:\; x \end{array}$$
$$x = 10{,}13\text{ g } HCl.$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht $4 \times 10{,}13 = 40{,}52$ g 25 proz. Salzsäure.

2. Wieviel Quecksilberchlorid erhält man von 30 g Quecksilberoxyd?

1 Molekül Quecksilberoxyd entspricht 1 Molekül Quecksilberchlorid.

$$\begin{array}{ccccc} HgO & & HgCl_2 & & HgO \\ 216 & : & 270{,}9 & = & 30 \;:\; x \end{array}$$
$$x = 37{,}62\text{ g } HgCl_2.$$

3. Wieviel Quecksilberchlorid erhält man von 50 g metallischem Quecksilber?

1 Atom Quecksilber entspricht 1 Molekül Quecksilberchlorid.

$$\begin{array}{ccccc} Hg & & HgCl_2 & & Hg \\ 200 & : & 270{,}9 & = & 50 \;:\; x \end{array}$$
$$x = 67{,}7\text{ g } HgCl_2.$$

## Hydrargyrum bijodatum.

*Hydrargyrum jodatum rubrum. Deuterojodüretum Hydrargyri. Mercurius jodatus ruber. Quecksilberjodid. Rotes Jodquecksilber.*

**$HgJ_2$.**
Molekulargewicht = 453,8.

**Darstellung.** 10 g Quecksilberchlorid löse man in 200 g warmem Wasser, filtriere, wenn nötig und lasse erkalten. In diese Lösung schütte man unter Umrühren eine Lösung von 12,5 g Kaliumjodid in 40 g Wasser. Nachdem sich der Niederschlag an einem dunkeln Orte abgesetzt hat, gieße man die überstehende Flüssigkeit ab, sammle den Niederschlag auf ein Filter, wasche denselben so lange mit Wasser aus, bis das Filtrat durch Silbernitratlösung nur mehr schwach opalisierend getrübt wird, und trockne ihn vor Licht geschützt bei einer Temperatur von 70°. Die Ausbeute beträgt ungefähr 16 g.

**Vorgang.** Kommt Quecksilberchloridlösung mit Kaliumjodid-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0134-1 DFG

lösung zusammen, so scheidet sich rotes Quecksilberjodid aus und Kaliumchlorid geht in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\\text{chlorid}\\270{,}9}}{HgCl_2} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{jodid}\\2\,.\,166{,}02}}{2\,KJ} = \underset{\substack{\text{Queck-}\\\text{silberjodid}\\453{,}8}}{HgJ_2} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{chlorid}}}{2\,KCl}$$

Da überschüssiges Kaliumjodid lösend auf das Quecksilberjodid unter Bildung eines Doppelsalzes einwirkt und ein Überschuß von Quecksilberchlorid die Bildung von schwer löslichem chloridhaltigen Jodid, $HgJ_2 \cdot 2\,HgCl_2$, veranlaßt, so sind die Gewichtsverhältnisse bei der Fällung genau einzuhalten.

Das Auswaschen des Niederschlags muß so lange fortgesetzt werden, bis Silbernitratlösung in dem Waschwasser nur noch eine opalisierende Trübung von Silberchlorid erzeugt, bis also nahezu alles Kaliumchlorid entfernt ist.

**Aufbewahrung.** Da das Quecksilberjodid durch die Einwirkung des Sonnenlichts eine Zersetzung erleidet und ein helleres Aussehen bekommt, so muß dasselbe vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Quecksilberjodid stellt ein scharlachrotes Pulver dar, das beim Erhitzen im Probierrohre zunächst gelb wird, indem es in die gelbe Modifikation übergeht, dann schmilzt, beim fortgesetzten Erhitzen sich vollständig verflüchtigt und ein gelbes Sublimat bildet, welches beim Erkalten allmählich wieder rot wird, indem es wieder in die rote Modifikation übergeht. Es ist in 250 Teilen Weingeist von 15° und in etwa 40 Teilen siedendem Weingeist, kaum in Wasser löslich. Dagegen löst es sich leicht in Kaliumjodidlösung.

**Prüfung.**

1. Verflüchtigt sich das Quecksilberjodid beim Erhitzen in einem trocknen Probierrohr nicht vollständig, so kann der Rückstand aus Mennige, Ocker, Kaliumchlorid usw. bestehen.

2. Man löse 0,5 g des Präparats in 20 g siedendem Weingeist und lasse erkalten. Die Lösung muß farblos sein und darf blaues Lackmuspapier beim Verdunsten des Weingeists nicht röten. Letzteres würde einen Gehalt von Quecksilberchlorid anzeigen.

Ein in siedendem Weingeist unlöslicher Rückstand könnte von Quecksilberjodür, Mennige, Ocker usw. herrühren.

3. Man schüttle eine Probe des Präparats mit kaltem Wasser filtriere und versetze das Filtrat

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf nur schwach dunkel gefärbt werden;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0135-7 DFG

b) mit Silbernitratlösung. Es darf nur schwache opalisierende Trübung eintreten.

Ist Quecksilberchlorid zugegen, so fällt Schwefelwasserstoffwasser schwarzes Quecksilbersulfid und Silbernitratlösung weißes Silberchlorid.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Quecksilberchlorids = 270,29.
Molekulargewicht des Kaliumjodids = 166,02.
Molekulargewicht des Quecksilberjodids = 453,8.

**1.** Wieviel Kaliumjodid brauchen 10 g Quecksilberchlorid zur Fällung?

1 Molekül Quecksilberchlorid braucht 2 Moleküle Kaliumjodid.

$$\begin{array}{ccccccc} HgCl_2 & & 2\,KJ & & HgCl_2 & & \\ 270{,}9 & : & 332{,}04 & = & 10 & : & x \\ & & x = 12{,}25\ g\ KJ. & & & & \end{array}$$

Man verwendet etwas mehr Kaliumjodid, nämlich 12,5 g, weil das Kaliumjodid stets etwas Feuchtigkeit enthält.

**2.** Wieviel Quecksilberjodid erhält man von 10 g Quecksilberchlorid?

1 Molekül Quecksilberchlorid entspricht 1 Molekül Quecksilberjodid.

$$\begin{array}{ccccccc} HgCl_2 & & HgJ_2 & & HgCl_2 & & \\ 270{,}9 & : & 453{,}8 & = & 10 & : & x \\ & & x = 16{,}75\ g\ HgJ_2. & & & & \end{array}$$

## Hydrargyrum chloratum.

*Hydrargyrum chloratum mite laevigatum. Hydrargyrum muriaticum mite. Mercurius dulcis. Kalomel. Quecksilberchlorür. Mercurochlorid.*

$$Hg_2Cl_2.$$

Molekulargewicht = 470,9.

**Darstellung.** 40 g Quecksilberchlorid zerreibe man in einer Porzellanschale unter Befeuchten mit etwas Weingeist ganz fein, füge 30 g metallisches Quecksilber hinzu und setze das Verreiben so lange fort, bis man mit freiem Auge keine Quecksilberkügelchen mehr wahrnimmt. Man bringe sodann das feuchte, graue Gemenge in eine flache Porzellanschale und erhitze unter bisweiligem Umrühren in einem Sandbade, bis die Mischung hellgelb geworden und alle Feuchtigkeit verjagt ist, was man daran erkennt, daß ein darübergehaltener Kolben sich am Boden weiß

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0136-2 DFG

beschlägt. Die Operation muß an einem zugigen Orte vorgenommen werden, da außer Feuchtigkeit auch überschüssiges Quecksilber und etwas Quecksilberchlorid sich verflüchtigt.

Nachdem man erkalten gelassen, zerreibe man die Masse zu einem Pulver und bringe dieses in Arzneigläser, die etwa ¼ damit angefüllt sein dürfen, stelle diese in ein Sandbad so ein, daß der Sand etwas höher steht, als das zu sublimierende Pulver im Glase, verschließe die Öffnungen der Gläser lose mit Kreidestopfen und erhitze das Sandbad allmählich stärker, bis der Boden der Arzneigläser, wenn man von oben hineinsieht, vollkommen leer erscheint. Man ziehe sodann die Gläser aus dem Sandbad heraus, überfahre den unteren Teil derselben mit einem nassen Tuche, so daß der Boden abspringt, lasse den oberen Teil, in welchem sich der sublimierte Kalomel in Krusten abgelagert hat, einen Tag liegen, worauf die Krusten sich leicht vom Glase abstoßen lassen.

Diese Krusten bringe man in einen rauhen Porzellanmörser, zerreibe sie mit etwas destilliertem Wasser ganz fein, fülle den Mörser zu ⅔ mit kaltem Wasser, rühre um, lasse einen Augenblick stehen und gieße dann die Flüssigkeit samt dem aufgeschlämmten Pulver in ein Becherglas. Den zerriebenen Bodensatz reibe man wiederum eine Zeit lang, rühre ihn wieder mit Wasser an, gieße in das Becherglas ab und wiederhole diese Operation so oft, bis kein gröberer Rückstand mehr bleibt. Man gieße alsdann die Flüssigkeit durch ein doppeltes Filter, bringe auch das abgeschlämmte Pulver darauf und wasche letzteres so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat durch Ätzammoniak keine Trübung mehr erleidet. Das Filter samt Inhalt trockne man zwischen Fließpapier bei gelinder Wärme und zerreibe den Kalomel zu einem feinen Pulver. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 g.

**Vorgang.** Wird Quecksilberchlorid mit Quecksilber zusammengerieben und das Gemisch erwärmt, so bildet sich Quecksilberchlorür (Mercurochlorid).

$$\underset{\substack{\text{Queck-}\\\text{silberchlorid}\\270{,}9}}{HgCl_2} + \underset{\substack{\text{Queck-}\\\text{silber}\\200}}{Hg} = \underset{\substack{\text{Queck-}\\\text{silberchlorür}\\470{,}9}}{Hg_2Cl_2}$$

Die Sublimation hat den Zweck, den Kalomel von weniger flüchtigen Stoffen, welche am Boden der Sublimationsgefäße zurückbleiben, zu trennen. Durch das Schlämmen und Auswaschen wird noch beigemengtes Quecksilberchlorid entfernt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0137-8 DFG

Solange noch letzteres vorhanden, erzeugt Ammoniak eine weiße Trübung von Mercuri-Ammoniumchlorid.

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3} = \underset{\text{Mercuri-ammonium-chlorid}}{NH_2HgCl} + \underset{\text{Ammonium-chlorid}}{NH_4Cl}$$

**Aufbewahrung.** Der Kalomel muß vorsichtig, vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Am Lichte wird derselbe grau, indem ein Teil in Quecksilberchlorid und Quecksilber zerfällt. Dieselbe Zersetzung erleidet der Kalomel bei Gegenwart von organischen Stoffen und Feuchtigkeit.

$$\underset{\text{Quecksilber-chlorür}}{Hg_2Cl_2} = \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Quecksilber}}{Hg}$$

**Eigenschaften.** Der sublimierte Kalomel stellt ein gelblichweißes, bei hundertfacher Vergrößerung deutlich kristallinisches, feinst geschlämmtes Pulver dar. In Wasser und Weingeist ist es unlöslich, beim Erhitzen im Probierrohre, ohne zu schmelzen, flüchtig.

**Prüfung.**

**1.** Man bringe eine minimale Probe des Kalomels mit Wasser befeuchtet unter das Mikroskop und betrachte dieselbe bei hundertfacher Vergrößerung. Besteht das Präparat aus sublimiertem Kalomel, so zeigen sich größere nud kleinere, fast undurchsichtige oder nur an den Kanten durchscheinende Partikelchen, die mit einigen durchscheinenden Kristallen oder Kristallbruchstücken vermengt sind. Der als Dampf niedergeschlagene Kalomel zeigt kleinere, undeutlich ausgebildete, durchscheinende, prismatische Kriställchen, und der auf nassem Wege niedergeschlagene ganz kleine, undurchsichtige, amorphe oder kristallinische Partikelchen.

**2.** Man erhitze eine Probe im Probierrohre. Sie muß sich, ohne zu schmelzen, vollständig verflüchtigen und im kälteren Teile der Röhre als gelbliches, beim Erkalten weißes Sublimat anlegen. Ein Rückstand würde fremde Beimengungen, wie Natriumchlorid, Bleichlorid, Kieselsäure usw. anzeigen.

**3.** Man übergieße eine Probe mit Ammoniakflüssigkeit; es entsteht eine Schwärzung, indem sich Mercuroammoniumchlorid bildet.

$$\underset{\text{Quecksilber-chlorür}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3} = \underset{\text{Mercuro-ammoniumchlorid}}{NH_2Hg_2Cl} + \underset{\text{Ammmonium-chlorid}}{NH_4Cl}$$

In dem Filtrate bringt nach Übersättigen mit Salpetersäure Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag von Silberchlorid hervor.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0138-4 DFG

4. Man übergießt eine Probe mit Natronlauge, es tritt Schwärzung ein; erwärmt man die Mischung, so darf kein Geruch nach Ammoniak auftreten.

Wird Quecksilberchlorür mit Natronlauge übergossen, so entsteht schwarzes Quecksilberoxydul und Natriumchlorid (a).

Enthält das Präparat eine Ammoniumverbindung, wie weißen Präcipitat (Mercuriammoniumchlorid), so würde sich beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak entwickeln, unter Bildung von Quecksilberoxyd und Natriumchlorid (b).

a) $$\underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Quecksilberoxydul}}{Hg_2O} + \underset{\text{Natriumchlorid}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

b) $$\underset{\text{Mercuriammoniumchlorid}}{NH_2HgCl} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaOH} = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Natriumchlorid}}{NaCl}$$

5. Man schüttle 1 g Kalomel mit 10 ccm verdünntem Weingeist und filtriere durch ein doppeltes Filter. Das Filtrat prüfe man auf Chloride und Schwermetallsalze wie bei Hydrargyrum bijodatum angegeben.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Quecksilbers = 200,0.
Molekulargewicht des Quecksilberchlorids = 270,9.
Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs = 470,9.

1. Wieviel metallisches Quecksilber brauchen 40 g Quecksilberchlorid zur Bildung von Quecksilberchlorür?

1 Molekül Quecksilberchlorid braucht 1 Atom Quecksilber.

$$\begin{array}{ccccccc} HgCl_2 & & Hg & & HgCl_2 & & \\ 270{,}9 & : & 200 & = & 40 & : & x \end{array}$$
$$x = 29{,}53 \text{ g Hg.}$$

2. Wieviel Quecksilberchlorür erhält man beim Zusammenreiben und Sublimieren von 40 g Quecksilberchlorid und 30 g Quecksilber?

1 Molekül Quecksilberchlorid und 1 Atom Quecksilber entsprechen 1 Molekül Quecksilberchlorür.

$$\begin{array}{ccccccc} HgCl_2 & & Hg_2Cl_2 & & HgCl_2 & & \\ 270{,}9 & : & 470{,}9 & = & 40 & : & x \end{array}$$
$$x = 69{,}53 \text{ g } H_2Cl_2.$$

## Hydrargyrum cyanatum.

*Cyanquecksilber. Quecksilbercyanid. Mercuricyanid.*

$$\mathbf{Hg(CN)_2 = HgCy_2.}$$
Molekulargewicht = 252.

**Darstellung.** 30 g Kaliumferrocyanid löse man in 300 g heißen Wassers und filtriere die Lösung. Das Filtrat gieße man



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0139-2 DFG

unter Umrühren in ein Gemisch von 54 g Ferrichloridlösung und 360 g Wasser. Den dadurch entstehenden blauen Niederschlag, welcher den Namen Berlinerblau führt, lasse man absetzen, gieße die überstehende Flüssigkeit ab und rühre den Niederschlag mit heißem Wasser, dem man etwas Salzsäure zugefügt hat, an. Nachdem sich derselbe wiederum gesetzt hat, gieße man die Flüssigkeit wieder ab, und wiederhole dieses Auswaschen mit heißem salzsäurehaltigen Wasser noch ein paarmal, worauf man den Niederschlag ein paarmal mit reinem heißen Wasser auswäscht. Man bringe den Niederschlag auf ein leinenes Kolatorium und setze das Auswaschen mit reinem Wasser so lange fort, bis eine Probe des Waschwassers durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Ist dieses der Fall, so lasse man gut abtropfen, bringe den Niederschlag noch feucht in eine Porzellanschale, streiche ihn in derselben auseinander und trockne ihn bei gelinder Wärme aus.

4 Teile Berlinerblau reibe man mit 3 Teilen gelbem Quecksilberoxyd innig zusammen, bringe das Gemisch in eine Porzellanschale, übergieße es mit 20 Teilen Wasser und erhitze auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers etwa 1 Stunde, worauf man die Mischung über freiem Feuer kocht, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Sollte dieses nach 10 Minuten noch nicht eingetreten sein, so füge man noch etwas gelbes Quecksilberoxyd hinzu. Man filtriere sodann von dem schwarzen Niederschlag ab, koche letzteren noch einmal mit Wasser aus und filtriere. Die vereinigten Filtrate übersättige man mit Blausäure, wobei sich noch etwas Eisen abscheidet, welches man abfiltriert und verdampfe zur Kristallisation. Die Kristalle sammle man auf einem Trichter und trockne sie, auf Fließpapier ausgebreitet, bei niedriger Temperatur. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Eindampfen weitere Kristalle erhalten.

Die kleine, zum Ansäuern des Filtrats nötige Menge Blausäure bereite man sich ex tempore in der Weise, daß man 5 g Kaliumcyanid in 98 g verdünntem Weingeist löst und 11,5 g Weinsäure zusetzt. Man lasse eine Stunde lang in einem verschlossenen Gefäße unter öfterem Umschütteln stehen und filtriere.

**Vorgang.** Wird eine Lösung von Kaliumferrocyanid in eine verdünnte Ferrichloridlösung eingetragen, so scheidet sich ein blauer Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau) aus.

$$3[K_4(FeCy_6) \cdot H_2O] + 4\,FeCl_3 = [F_4(FeCy_3)_3 + xH_2O] + 12\,KCl$$

Kaliumferrocyanid — Ferrichlorid — Ferriferrocyanid — Kaliumchlorid

3 . 422,36 entspr. 4 At. Fe. = 4 . 55,85

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0140-3 DFG

Der Niederschlag ist stets kalihaltig und muß deshalb zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden. Das Auswaschen auf dem Kolatorium muß so lange fortgesetzt werden, bis in der Waschflüssigkeit kein Chlor mehr durch Silbernitrat nachgewiesen werden kann.

Das Berlinerblau enthält im trocknen Zustande immer noch mehr oder weniger Wasser gebunden. Man kann dasselbe nicht vollkommen durch Erhitzen entfernen, ohne daß nicht eine teilweise Zersetzung der Verbindung erfolgt.

Wird ein Gemenge von Kaliumferrocyanid und Quecksilberoxyd mit Wasser gekocht, so scheidet sich schwarzes Ferroferrihydroxyd aus und Quecksilbercyanid geht in Lösung.

$$\underset{\text{Ferriferrocyanid}}{[Fe_4(FeCy_6)_3 + xH_2O]} + \underset{\substack{\text{Quecksilberoxyd}\\ 9\,.\,216{,}0}}{9\,HgO}$$

$$= \underset{\substack{\text{Quecksilbercyanid}\\ 9\,.\,252}}{9\,Hg(CN)_2} + \underset{\text{Ferroferrihydroxyd}}{[3\,FeO + 2\,Fe_2O_3 + xH_2O]}$$

Man erhält auf diese Weise eine Lösung von basischem Quecksilbercyanid, welche beim Verdunsten einen rötlichen Niederschlag, bestehend aus Quecksilberoxyd und etwas Quecksilbercyanid, ausscheidet. Um neutrales Quecksilbercyanid zu erhalten, muß das Filtrat mit Blausäure (Cyanwasserstoffsäure) übersättigt und dann erst zur Kristallisation eingedampft werden.

Die Bildung der Cyanwasserstoffsäure aus Kaliumcyanid und Weinsäure erfolgt unter Abscheidung von saurem Kaliumtartrat.

$$\underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{cyanid}\\ 65{,}11}}{KCN} + \underset{\substack{\text{Weinsäure}\\ 150{,}05}}{C_4H_6O_6} = \underset{\substack{\text{Saures}\\ \text{Kaliumtartrat}}}{C_4H_5KO_6} + \underset{\substack{\text{Cyan-}\\ \text{wasserstoff}\\ 27{,}01}}{HCN}$$

**Aufbewahrung.** Das Quecksilbercyanid ist sehr giftig und muß deshalb sehr vorsichtig aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Quecksilbercyanid stellt farblose, durchscheinende, säulenförmige Kristalle dar, welche sich in etwa 13 Teilen kaltem, 3 Teilen siedendem Wasser und in 12 Teilen Weingeist lösen, in Äther aber schwer löslich sind. Vermischt man 0,2 g Quecksilbercyanid mit 0,2 g Jod und erhitzt das Gemenge schwach in einem Probierrohre, so erhält man zuerst ein gelbes, später rot werdendes Sublimat von Quecksilberjodid, und darüber lagern sich weiße, nadelförmige Kristalle von Jodcyan.

$$\underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\ \text{cyanid}}}{Hg(CN)_2} + \underset{\text{Jod}}{4\,J} = \underset{\substack{\text{Queck-}\\ \text{silberjodid}}}{HgJ_2} + \underset{\text{Jodcyan}}{2\,CNJ}$$



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0141-9 DFG

**Prüfung.**

**1.** Man löse 0,5 g Quecksilbercyanid in 9,5 g Wasser. Die Lösung muß neutral reagieren. Versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure und 4 bis 5 Tropfen Silbernitratlösung, so darf keine weiße Fällung von Silberchlorid entstehen, was der Fall wäre, wenn Quecksilberchlorid zugegen.

Formel siehe bei Hydrargyrum bijodatum.

**2.** Man erhitze eine sehr kleine Menge, etwa 0,1 g zerriebenes Quecksilbercyanid auf dem Platinbleche; es darf kein Rückstand bleiben, von fremden Metallen herrührend.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Eisens = 55,85.
Molekulargewicht des Kaliumferrocyanids = 422,36.
Molekulargewicht des Quecksilberoxyds = 216.
Molekulargewicht des Quecksilbercyanids = 252.
Molekulargewicht des Kaliumcyanids = 65,11.
Molekulargewicht der Weinsäure = 150,05.
Molekulargewicht des Cyanwasserstoffs = 27,02.

**1.** Wieviel Ferrichloridlösung, welche 10 % Eisen enthält, vermögen 30 g Kaliumferrocyanid zu fällen?

3 Moleküle Kaliumferrocyanid fällen 4 Moleküle Ferrichlorid, entsprechend 4 Atomen Eisen.

$$3\,[K_4(FeCy_6) \cdot 3\,H_2O] \quad 4\,Fe \quad K_4(FeCy_6) \cdot 3\,H_2O$$
$$1267{,}08 \;:\; 223{,}4 \;=\; 30 \;:\; x$$
$$x = 5{,}28\text{ g Fe.}$$

Diese Menge Eisen entspricht 52,8 g 10 proz. Ferrichloridlösung.

**2.** Wieviel Quecksilbercyanid liefern 40 g Quecksilberoxyd?

1 Molekül Quecksilberoxyd entspricht 1 Molekül Quecksilbercyanid.

$$HgO \quad Hg(CN)_2 \quad HgO$$
$$216 \;:\; 252 \;=\; 40 \;:\; x$$
$$x = 46{,}6\text{ g } Hg(CN)_2.$$

**3.** Wieviel Weinsäure brauchen 5 g Kaliumcyanid zur Zersetzung?

1 Molekül Kaliumcyanid braucht 1 Molekül Weinsäure.

$$KCN \quad C_4H_6O_6 \quad KCN$$
$$65{,}11 \;:\; 150{,}05 \;=\; 5 \;:\; x$$
$$x = 11{,}5\text{ g } C_4H_6O_6.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0142-5 DFG

4. Wieviel Cyanwasserstoff geben 5 g Kaliumcyanid, in 98 g verdünntem Weingeist gelöst und mit Weinsäure versetzt?

1 Molekül Kaliumcyanid gilt 1 Molekül Cyanwasserstoff.

$$\begin{array}{ccccc} KCN & & HCN & & KCN \\ 65{,}11 & : & 27{,}02 & = & 5 : x \end{array}$$

$$x = 2{,}07 \text{ g HCN.}$$

## Hydrargyrum jodatum.

*Hydrargyrum jodatum flavum, Protojoduretum Hydrargyri, Mercurojodid, Quecksilberjodür, Gelbes Jodquecksilber.*

**HgJ.**

Molekulargewicht = 326,92.

**Darstellung.** In einem Porzellanmörser, der nicht zu klein gewählt sei, bringe man 40,0 metallisches Quecksilber, befeuchte mit 4 g bis 6 g Alkohol und trage unter beständigem Verreiben in kleinen Portionen allmählich 25,4 g Jod ein. Das Reiben setze man solange fort, bis mit der Lupe keine Quecksilberkügelchen mehr zu entdecken sind und das Gemisch eine gelbgrüne Färbung angenommen hat. Man kann den Prozeß beschleunigen, indem man gegen Schluß den Mörser auf ein mäßig erwärmtes Wasserbad aufsetzt und womöglich unter Abschluß des direkten Lichtes das Verreiben solange fortsetzt, bis das grünliche Gemisch in nahezu rein gelbes Quecksilberjodür übergegangen ist. Das Pulver versetze man nun mit heißem Alkohol bis ein dünner Brei entstanden ist, bringe denselben auf ein Rundfilter und wasche mit warmen Alkohol solange aus, bis in dem Flitrate mit starkem Schwefelwasserstoffwasser nur noch eine ganz geringe Färbung nachzuweisen ist. Das ausgewaschene Präparat trockne man alsdann unter Lichtabschluß bei gelinder Wärme.

**Vorgang.** Das Quecksilber besitzt die Eigenschaft mit Halogenen direkt Salze zu bilden. Wird es daher mit Jod innig zusammengerieben, so bildet sich Quecksilberjodür.

$$\underset{\substack{\text{Queck-}\\\text{silber}\\200}}{Hg} + \underset{\substack{\text{Jod}\\126{,}92}}{J} = \underset{\substack{\text{Queck-}\\\text{silberjodür}\\326{,}92}}{HgJ}$$

Die Farbe von so erhaltenem Quecksilberjodür ist anfänglich grün, da demselben noch metallisches Quecksilber in fein verteiltem Zustande beigemengt ist. Durch mäßiges Erwärmen ist das fein suspendierte Quecksilber flüchtig und es wird rein gelbes Präparat erhalten.

Da sich neben dem Quecksilberjodür stets kleine Mengen Quecksilberjodid bilden, indem Quecksilberjodür schon unter

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0143-1 DFG

dem Einfluß des Lichtes leicht in Quecksilber und Quecksilberjodid zerfällt, so muß letzteres entfernt werden, indem man das Pulver mit Alkohol auswäscht, in welchem das Quecksilberjodid löslich ist.

**Eigenschaften.** Das Quecksilberjodür bildet ein schweres, geruch- und geschmackloses, gelbes Pulver. Durch beigemengtes fein verteiltes metallisches Quecksilber erhält es meist eine grüngelbe Farbe. In Wasser ist es nahezu unlöslich, vollkommen unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Kaliumjodidlösung. Am Lichte zersetzt es sich, indem es in Quecksilberjodid und Quecksilber zerfällt. Es muß daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

**Prüfung.**

**1.** In einem Schälchen erhitze man Quecksilberjodür. Es muß vollständig ohne Rückstand flüchtig sein.

**2.** Man schüttle 1 g Quecksilberjodür mit 20 g kaltem Alkohol und filtriere. In dem Filtrat darf Schwefelwasserstoffwasser keine dunkle Färbung oder starke Fällung hervorrufen — Quecksilberjodid würde, da im Alkohol löslich — als schwarzes Quecksilbersulfid gefällt werden.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Quecksilbers = 200.

Atomgewicht des Jods = 126,92.

Molekulargewicht des Quecksilberjodürs = 326,92.

**1.** Wieviel Jod brauchen 40 g Quecksilber zur Bildung von Quecksilberjodür?

1 Atom Quecksilber braucht 1 Atom Jod.

$$\begin{array}{ccccc} Hg & & J & & Hg \\ 200 & : & 126{,}92 & = & 40 : x \end{array}$$

$$x = 25{,}38 \text{ g J.}$$

**2.** Wieviel Quecksilberjodür erhält man von 40 g Quecksilber?

1 Atom Quecksilber entspricht 1 Molekül Quecksilberjodür.

$$\begin{array}{ccccc} Hg & & HgJ & & Hg \\ 200 & : & 326{,}92 & = & 40 : x \end{array}$$

$$x = 65{,}35 \text{ g HgJ.}$$

## Hydrargyrum nitricum oxydulatum.

*Hydrargyronitrat. Mercuronitrat. Quecksilberoxydulnitrat.*

$$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O.$$

Molekulargewicht = 560,05.

**Darstellung.** 200 g metallisches Quecksilber bringe man in eine Porzellanschale, übergieße sie mit 300 g 25 proz. Salpeter-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0144-6 DFG

säure und lasse das Gemenge, vor Staub geschützt, an einem kühlen Orte (im Sommer im Keller) unter häufigem Umrühren mehrere Tage stehen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weißes Salz aus. Sobald sich die Menge dieses Salzes nicht mehr vermehrt und sich keine roten Dämpfe mehr entwickeln, bringe man die Kristallmasse auf einen Trichter, der mit einem Glasstabe lose verschlossen ist und lasse die Säure und das unangegriffene Quecksilber abfließen. Die zerriebenen Kristalle übergieße man mit dem gleichen Gewichte warmem Wasser, füge einige Tropfen Salpetersäure zu, filtriere die Lösung in ein Becherglas und lasse die Flüssigkeit an einem kalten Orte kristallisieren. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, lasse die Mutterlauge gut abtropfen und trockne die Kristalle zwischen Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temperatur.

Bringt man die Mutterlauge mit dem nicht angegriffenen Quecksilber zusammen, so scheiden sich meist nochmals Kristalle aus. Die Mutterlauge kann man zur Fällung von Quecksilberchlorür verwenden.

**Vorgang.** Wird Quecksilber mit Salpetersäure längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, so scheiden sich Kristalle von Quecksilberoxydulnitrat aus unter Freiwerden von Stickoxyd, das an der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd in roten Dämpfen entweicht. Ein Teil des Salzes bleibt in der Säure gelöst. Dieses Salz läßt sich durch Eindampfen der Lösung nicht in Kristallen erhalten, weil es sich leicht oxydiert.

$$\underset{\substack{\text{Quecksilber}\\ 6\,.\,200}}{6\,Hg} + \underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\ 8\,.\,63{,}02}}{8\,HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\substack{\text{Quecksilberoxydulnitrat}\\ 3\,.\,560{,}05}}{3\,[Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O]} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO}$$

**Eigenschaften.** Das Quecksilberoxydulnitrat stellt weiße, schwere Kristalle dar, die beim Erhitzen schmelzen und sich teilweise zersetzen. Bei höherer Temperatur zerfällt es in Quecksilberoxyd und Stickstoffdioxyd.

$$\underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\ \text{oxydulnitrat}}}{Hg_2(NO_3)_2} = \underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\ \text{oxyd}}}{2\,HgO} + \underset{\substack{\text{Stickstoff-}\\ \text{dioxyd}}}{2\,NO_2}$$

An trockner Luft verliert es sein Kristallwasser. In der gleichen Menge warmem Wasser löst es sich zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit. In einer größeren Menge Wasser läßt es sich nur mit Hilfe von Salpetersäure ohne Zersetzung auflösen. Durch viel Wasser erleidet es eine teilweise Zersetzung, indem sich hellgelbes basisches Quecksilberoxydulnitrat ausscheidet und ein

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0145-2 DFG

Teil des Salzes in der abgespaltenen Salpetersäure als saures Salz gelöst bleibt.

$$\underset{\text{Quecksilber-oxydulnitrat}}{Hg_2(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Basisches Quecksilberoxydulnitrat}}{Hg_2NO_3(OH)} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

Je nach der Menge und der Temperatur des Wassers besitzt das abgeschiedene Salz eine größere oder geringere Basizität.

Ätzende Alkalien geben in der Lösung des Salzes eine schwarze Fällung von Quecksilberoxydul (a), Salzsäure oder Natriumchlorid eine weiße Fällung von Quecksilberchlorür (b).

a) $$\underset{\text{Quecksilber-oxydulnitrat}}{Hg_2(NO_3)_2} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Quecksilber-oxydul}}{Hg_2O} + \underset{\text{Natrium-nitrat}}{2\,NaNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

b) $$\underset{\text{Quecksilber-oxydulnitrat}}{Hg_2(NO_3)_2} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{2\,NaCl} = \underset{\text{Quecksilber-chlorür}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\text{Natrium-nitrat}}{2\,NaNO_3}$$

**Aufbewahrung.** Das Präparat muß in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden, indem es sich leicht oxydiert und dann gelblich wird.

**Prüfung.**

**1.** Man löst 2 g des Salzes in 2 g warmem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Ist die Lösung nicht klar sondern scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, so ist basisches Quecksilberoxydnitrat zugegen.

**2.** 0,5 g des Präparats zerreibe man mit 0,5 g Natriumchlorid, behandle das Gemicsh mit Wasser und filtriere. Auf dem Filter bleibt Quecksilberchlorür, im Filtrate ist Natriumnitrat gelöst.

Formel siehe oben bei den Eigenschaften.

Das Filtrat darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gebräunt werden. Enthält das Präparat Quecksilberoxydnitrat, so bildet sich beim Zusammenreiben mit Natriumchlorid lösliches Quecksilberchlorid, und Schwefelwasserstoff erzeugt in dem Filtrate eine dunkle Fällung von Quecksilbersulfid.

$$\underset{\text{Quecksilber oxydnitrat}}{Hg(NO_3)_2} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{2\,NaCl} = \underset{\text{Quecksilber-chlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Natrium-nitrat}}{2\,NaNO_3}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Quecksilbers = 200.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,02.

Molekulargewicht des Quecksilberoxydulnitrats = 560,05.

**1.** Wieviel 25 proz. Salpetersäure brauchen 200 g Quecksilber zur Bildung von Quecksilberoxydulnitrat?

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0146-8 DFG

6 Atome Quecksilber brauchen 8 Moleküle Salpetersäure.

$$\begin{array}{ccccc} 6\,Hg & & 8\,HNO_3 & & Hg \\ 1200{,}0 & : & 504{,}6 & = & 200 \cdot x \end{array}$$
$$x = 84{,}1\ g\ HNO_3.$$

Diese Menge Salpetersäuer entspricht $4 \times 84{,}1 = 336{,}1$ g 25 proz. Säure.

Trotzdem auf 200 g Quecksilber nur 300 g 25 proz. Salpetersäure in Anwendung kommt, so ist die Säure doch im Überschusse, weil nicht alles Quecksilber in der Kälte von der Säure angegriffen wird.

**2.** Wieviel Quecksilberoxydulnitrat erhält man theoretisch von 200 g Quecksilber?

2 Atome Quecksilber entsprechen 1 Molekül Quecksilberoxydulnitrat.

$$\begin{array}{ccccc} 2\,Hg & & Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O & & Hg \\ 400{,}0 & : & 560{,}05 & = & 200 : x \end{array}$$
$$x = 279{,}7\ g\ Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O.$$

Die Ausbeute wird in der Praxis bedeutend weniger sein, weil ein Teil Quecksilber von der Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen wird und ein Teil des gebildeten Salzes in der Säure gelöst bleibt.

## Hydrargyrum oxydatum.

*Hydrargyrum oxydatum rubrum. Mercurius praecipitatus ruber. Quecksilberoxyd. Mercurioxyd. Roter Präcipitat.*

**HgO.**

Molekulargewicht = 216,0.

**Darstellung.** 30 g reines Quecksilber erwärme man mit 90 g Salpetersäure (1,1851 spezif. Gewicht) in einem Kolben im Wasserbade, bis alles Quecksilber aufgelöst ist, bringe die Lösung in eine Porzellanschale und verdampfe sie auf dem Sandbade unter Umrühren mit einem Porzellanspatel zur Trockne. Den trockenen Rückstand zerreibe man in einem Porzellanmörser zu einem Pulver, füge 30 g Quecksilber hinzu und mische unter Besprengung mit ein paar Tropfen Wasser, bis sich keine Quecksilberkügelchen mehr wahrnehmen lassen. Ist dieses der Fall, so bringe man das Gemisch in eine flache Porzellanschale in eine dünne Schicht und erhitze auf dem Sandbade an einem zugigen Orte unter Umrühren mit einem Porzelanspatel so lange, bis sich keine roten Dämpfe mehr zeigen und das Pulver eine bläulichschwarze Farbe angenommen hat. Das nach dem Erkalten rotgelbe Pulver reibe man portionenweise mit sehr verdünnter Ätznatronlauge recht fein ab, bringe es mit der Flüssigkeit in ein Glas und lasse

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0147-4 DFG

unter zeitweiligem Umschütteln einen Tag lang stehen. Nach dieser Zeit gieße man die Flüssigkeit ab, wasche das Pulver einige Male durch Auf- und Abgießen von Wasser aus, bringe es sodann auf ein doppeltes, angefeuchtetes Filter und wasche solange mit Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr auf Salpetersäure reagiert. Zur Prüfung auf letztere, vermische man 2 ccm des Filtrats mit 2 ccm Schwefelsäure und schichte auf die noch heiße Flüssigkeit 1 ccm Ferrosulfatlösung. Es darf sich keine braune Zone zwischen beiden Flüssigkeiten zeigen. Das Filter samt Inhalt trockne bei 25° bis 30° unter Lichtabschluß. Die Ausbeute beträgt gegen 60 g.

**Vorgang.** Wird Quecksilber mit Salpetersäure erwärmt, so löst sich ersteres als Quecksilberoxyd- und Quecksilberoxydulnitrat unter Freiwerden von Stickoxyd auf, welch letzteres sogleich Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und als Stickstoffdioxyd in rotgelben Dämpfen entweicht.

$$\underset{\text{Quecksilber}}{6\,Hg} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Quecksilberoxydulnitrat}}{3\,[Hg_2(NO_3)_2]} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

$$\underset{\substack{\text{Quecksilber}\\ 3\,.\,200{,}3}}{3\,Hg} - \underset{\substack{\text{Salpetersäure}\\ 8\,.\,63{,}05}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Quecksilberoxydnitrat}}{3\,[Hg(NO_3)_2]} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

Beim Eindampfen der Lösung zur Trockne wird das Quecksilberoxydulnitrat in Quecksilberoxydnitrat verwandelt und letzteres verliert bei weiterem Erhitzen einen Teil Salpetersäure und geht zum größten Teil in basisches Quecksilberoxydnitrat, $Hg(NO_3)_2 + xHgO$, über. Wird dieses basische Salz einer stärkeren Hitze ausgesetzt, so entweicht Stickstoffdioxyd und Sauerstoff und Quecksilberoxyd bleibt zurück.

$$\underset{\text{Basisches Quecksilberoxydnitrat}}{[Hg(NO_3)_2 + xHgO]} = \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{xHgO} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

Um den dabei freiwerdenden Sauerstoff zu verwerten, wird das trockne basische Salz mit so viel Quecksilber vermengt, als es bereits enthält und erhitzt. Es entsteht zunächst basisches Quecksilberoxydulnitrat.

$$\underset{\text{Basisches Quecksilberoxydnitrat}}{[Hg(NO_3)_2 + xHgO]} + \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} = \underset{\text{Basisches Quecksilberoxydulnitrat}}{[Hg_2(NO_3)_2 + xHgO]}$$

Bei stärkerem Erhitzen entweichen rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd und Quecksilberoxyd bleibt zurück.

$$\underset{\text{Basisches Quecksilberoxydulnitra}}{[Hg_2(NO_3)_2 + xHgO]} = \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{xHgO} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO_2}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0148-0 DFG

Da das Quecksilberoxyd noch etwas basisches Quecksilberoxydnitrat beigemengt enthält und dieses durch stärkeres und anhaltendes Erhitzen wegen der Zersetzung des Quecksilberoxyds nicht entfernt werden kann, so behandelt man das Quecksilberoxyd mit verdünnter Natronlauge, wobei Quecksilberoxyd und Natriumnitrat gebildet wird.

$$\underset{\text{Basisches Quecksilberoxydnitrat}}{[Hg(NO_3)_2 + xHgO]} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{xHgO} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{2\,NaNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Die Prüfung des Waschwassers auf Salpetersäure siehe unten bei Prüfung Nr. 4.

**Aufbewahrung.** Das Quecksilberoxyd muß wegen seiner Giftigkeit sehr vorsichtig (im Giftschrank) und wegen seiner Zersetzbarkeit im direkten Lichte in Quecksilber und Sauerstoff, vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Quecksilberoxyd stellt ein gelblichrotes, kristallinisches, feinst geschlämmtes Pulver dar. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, in verdünnter Salpetersäure löst es sich zu einer klaren, in verdünnter Salzsäure zu einer höchstens schwach getrübten Flüssigkeit leicht unter Bildung von Quecksilberchlorid (a), bzw. Quecksilberoxydnitrat (b).

a) $$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

b) $$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} = \underset{\text{Quecksilberoxydnitrat}}{Hg(NO_3)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Beim Erhitzen im Probierrohre ist es unter Abscheidung von Quecksilber und Freiwerden von Sauerstoff flüchtig.

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

**Prüfung.**

**1.** Man lasse 1 g Quecksilberoxyd mit einer Lösung von 1 g Oxalsäure in 9 g Wasser eine Stunde lang unter wiederholtem Umschütteln in Berührung. Die rote Farbe des Quecksilberoxyds darf nicht wesentlich heller werden durch Entstehung von weißem Quecksilberoxydoxalat. Letzteres würde sich beim Schütteln von gelbem Quecksilberoxyd (auf nassem Wege dargestelltes) mit Oxalsäurelösung bilden.

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Quecksilberoxydoxalat}}{HgC_2O_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

**2.** Man schüttle 1 g Quecksilberoxyd mit 2 ccm Wasser, vermische mit 2 ccm Schwefelsäure, lasse absetzen und schichte auf

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0149-8 DFG

die erkaltete Flüssigkeit 1 ccm Ferrosulfatlösung; es darf sich auch nach längerem Stehen keine braune Zone zwischen beiden Flüssigkeiten zeigen. Enthält das Präparat basisches Quecksilberoxydnitrat, so macht die Schwefelsäure die Salpetersäure frei unter Bildung von Quecksilberoxydsulfat, $HgSO_4$. Die Salpetersäure oxydiert einen Teil Ferrosulfat zur Ferrisulfat, wird dadurch zu Stickoxyd und dieses verbindet sich mit einem anderen Teil Ferrosulfat zu der braunen Verbindung $FeSO_4 \cdot NO$.

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{3\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

**3.** Man löse 0,1 g Quecksilberoxyd in 20 Tropfen verdünnter Salpetersäure, wobei sich Quekcsilberoxydnitrat bildet (Formel siehe bei den Eigenschaften) und bringe die Lösung auf 5 ccm. Die Lösung werde durch Silbernitratlösung nur opalisierend getrübt. Eine trübe Lösung würde fremde Beimengungen, eine stärkere Trübung durch Silbernitratlösung einen Gehalt an Quecksilberchlorid anzeigen.

Formel siehe bei Hydrargyrum bijodatum.

**4.** 1 g Quecksilberoxyd soll nach dem Erhitzen höchstens 0,001 g Rückstand hinterlassen. Fremde Metalle oder Beimengungen durch größeren Rückstand.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Quecksilbers = 200.
Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,02.
Molekulargewicht des Quecksilberoxyds = 216.

**1.** Wieviel 30 proz. Salpetersäure brauchen 30 g Quecksilber zur Bildung von Quecksilberoxydnitrat?

3 Atome Quecksilber brauchen 8 Moleküle Salpetersäure.

$$\begin{array}{ccccc} 3\,Hg & & 8\,HNO_3 & & Hg \\ 600 & : & 504{,}16 & = & 30 : x \end{array}$$

$$x = 25{,}2\text{ g } HNO_3.$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht $\frac{25{,}2 \times 100}{30} = 84$ g 30 proz. Salpetersäure.

**2.** Wieviel Quecksilberoxyd liefern 60 g Quecksilber?

1 Atom Quecksilber entspricht 1 Molekül Quecksilberoxyd.

$$\begin{array}{ccccc} Hg & & HgO & & Hg \\ 200 & : & 216 & = & 60 : x \end{array}$$

$$x = 64{,}8\text{ g } HgO.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0150-9 DFG

## Hydrargyrum oxydatum via humida paratum.

*Hydrargyrum oxydatum flavum. Gelbes Quecksilberoxyd. Präcipitiertes Quecksilberoxyd.*

**HgO.**

Molekulargewicht = 216,0.

**Darstellung.** 20 g Quecksilberchlorid löse man in 400 g warmem Wasser, filtriere die Lösung und gieße das Filtrat langsam unter Umrühren in eine auf etwa 30° abgekühlte Lösung von 60 g Natronlauge und 300 g Wasser. Die Mischung lasse man eine Stunde lang unter öfterem Umrühren bei mäßiger Wärme vor direktem Licht geschützt stehen, wasche den Niederschlag durch Auf- und Abgießen von Wasser von annähernd 30° solange aus, bis die Flüssigkeit, mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung höchstens mehr opalisierend getrübt wird. Ist dieses der Fall, so sammle man den Niederschlag auf ein Filter, wasche nochmals mit lauwarmem Wasser gut aus und trockne das Filter samt Inhalt bei 30° unter Lichtabschluß. Die Ausbeute beträgt ungefähr 16 g.

**Vorgang.** Wird Quecksilberchloridlösung in verdünnte Natronlauge gegossen, so scheidet sich gelbes, amorphes Quecksilberoxyd aus und Natriumchlorid geht in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Queck-}\\\text{silberchlorid}\\270{,}9}}{HgCl_2} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{hydroxyd}\\2\,.\,40{,}0}}{2\,NaOH} = \underset{\substack{\text{Queck-}\\\text{silberoxyd}\\216}}{HgO} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{chlorid}}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Das Natriumchlorid wird durch Auswaschen des Niederschlags entfernt. Solange noch Natriumchlorid im Filtrate enthalten ist, entsteht durch Silbernitratlösung eine weiße Fällung von Silberchlorid.

Die Quecksilberchloridlösung muß in die Natronlauge gegossen werden, nicht umgekehrt, damit sich keine basische Verbindung, Quecksilberoxydchlorid, $HgCl_2 + xHgO$, bildet. Auch ist die Mischung vor dem Sammeln des Niederschlags eine Stunde lang, unter öfterem Umrühren, stehen zu lassen, damit das Quecksilberchlorid vollständig in Quecksilberoxyd übergeführt und eine etwa gebildete basische Verbindung zersetzt wird. Die Fällung soll bei mittlerer Temperatur stattfinden, damit der Niederschlag eine möglichst feine Verteilung besitzt.

**Aufbewahrung.** Das gelbe Quecksilberoxyd muß wegen seiner Giftigkeit sehr vorsichtig und wegen seiner Zersetzung im direkten Lichte in Quecksilber und Sauerstoff, vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0151-5 DFG

**Eigenschaften.** Das gelbe Quecksilberoxyd stellt ein gelbes, amorphes Pulver dar, das in Wasser fast ganz unlöslich ist, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure sich leicht löst. Im ersteren Falle bildet sich Quecksilberchlorid, im letzteren Quecksilberoxydnitrat.

Formeln siehe bei Hydrargyrum oxydatum.

Beim Erhitzen im Probierrohre ist es unter Abscheidung von Quecksilber und Entwicklung von Sauerstoff flüchtig.

Formeln siehe bei Hydrargyrum oxydatum.

**Prüfung.**

**1.** Man erhitze eine Probe im Probierrohre. Es muß sich vollkommen verflüchtigen unter Abscheidung von Quecksilber.

**2.** Man erhitze eine kleine Menge in verdünnter Salzsäure. Es muß klare Lösung erfolgen. (Siehe bei Hydrargyrum oxydatum!)

**3.** Man löse 0,1 g des Präparats in 20 Tropfen verdünnter Salpetersäure, wobei sich Quecksilberoxydnitrat bildet, und verdünne die Lösung mit Wasser auf 50 g. Es muß klare Lösung erfolgen (fremde Beimengungen durch Trübung oder Rückstand).

Obige Lösung darf durch Silbernitrat höchstens opalisierend getrübt werden. Niederschlag von Silberchlorid würde Quecksilberchlorid anzeigen.

**4.** Man schüttle 1 g des Präparats mit einer Lösung von 1 g Oxalsäure in 9 g Wasser einige Zeit; es entstehe allmählich weißes Quecksilberoxydoxalat. Das auf trockenem Wege bereitete Quecksilberoxyd geht diese Verbindung nicht ein.

Formel siehe bei Hydrargyrum oxydatum.

**5.** Man erhitze 1 g des Präparats; es darf höchstens 0,001 g Rückstand bleiben.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Quecksilberchlorids 270,9.
Molekulargewicht des Natriumhydroxyds = 40,1.
Molekulargewicht des Quecksilberoxyds = 216.

**1.** Wieviel 15 proz. Natronlauge brauchen 20 g Quecksilberchlorid zur Fällung?

1 Molekül Quecksilberchlorid bedarf 2 Moleküle Natriumhydroxyd zur Fällung.

$$\begin{array}{ccccc} HgCl_2 & & 2\,NaOH & & HgCl_2 \\ 270{,}9 & : & 80{,}22 & = & 20 : x \end{array}$$

$$x = 5{,}9 \text{ g NaOH.}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0152-0 DFG

Diese Menge Natriumhydroxyd entspricht 15 proz. Natronlauge:

$$15 : 100 = 5{,}9 : x$$
$$x = 39{,}3 \text{ g}.$$

Das Arzneibuch läßt einen Überschuß von Natronlauge zur Fällung verwenden, um die Bildung eines basischen Salzes zu verhindern.

2. Wieviel Quecksilberoxyd erhält man von 20 g Quecksilberchlorid?

1 Molekül Quecksilberchlorid entspricht 1 Molekül Quecksilberoxyd.

$$\begin{array}{ccccccc} HgCl_2 & & HgO & & HgCl_2 & & \\ 270{,}9 & : & 216 & = & 20 & : & x \end{array}$$
$$x = 15{,}94 \text{ g } HgO.$$

## Hydrargyrum praecipitatum album.

*Hydrargyrum amidato-bichloratum. Hydrargyrum bichloratum ammoniatum. Mercurius praecipitatus albus. Weißer Quecksilberpräcipitat. Weißer Präcipitat. Mercuriammoniumchlorid.*

**$HgClNH_2$.**

Molekulargewicht = 251,48.

**Darstellung.** 30 g Quecksilberchlorid löse man in 600 g warmem Wasser auf, filtriere die Lösung, wasche das Filter mit Wasser nach, und füge nach dem Erkalten der Lösung unter Umrühren nach und nach 45 g Ammoniakflüssigkeit hinzu oder so viel, daß die Flüssigkeit alkalisch reagiert und schwach nach Ammoniak riecht. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, bringe man ihn auf ein Filter, welches über ein leinenes, angefeuchtetes Koliertuch ausgebreitet ist, lasse die Flüssigkeit abtropfen und wasche den Niederschlag durch ällmähliches Aufgießen von 270 g Wasser aus. Man lasse gut abtropfen, bringe dann das Koliertuch samt Filter auf eine mehrfache Lage von Filtrierpapier, und trockne vor Licht geschützt bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur. Erscheint der Niederschlag trocken, so zerreibe man ihn und trockne ihn noch einige Zeit bei 30° aus.

**Vorgang.** Wird Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, so bindet 1 Atom Chlor des Quecksilberchlorids 1 Atom Wasserstoff des Ammoniaks zu Chlorwasserstoff, welch letzteres sich mit einem anderen Teil Ammoniak zu Ammoniumchlorid vereinigt, das in Lösung geht. Das seines

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0153-6 DFG

Wasserstoffs beraubte Ammoniak, nun Amid, $NH_2$, verbindet sich mit dem seines Chlors teilweise beraubten Quecksilberchlorid zu unlöslichem Mercuriammoniumchlorid, $HgClNH_2$.

$$\underset{\substack{\text{Queck-}\\\text{silberchlorid}\\270{,}9}}{HgCl_2} + \underset{\substack{\text{Ammoniak}\\2\,.\,17{,}03}}{2\,NH_3} = \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\\text{chlorid}}}{NH_4Cl} + \underset{\substack{\text{Mercuri-}\\\text{ammoniumchlorid}\\251{,}48}}{HgClNH_2}$$

Das Mercuriammoniumchlorid kann betrachtet werden als Ammoniumchlorid, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiatomigen Quecksilbers vertreten sind oder als Quecksilberchlorid, in welchem 1 Atom Chlor durch die einwertige Atomgruppe $NH_2$, Amid, vertreten ist.

Da die Zusammensetzung des Präparats von der Konzentration und der Temperatur der Quecksilberchloridlösung und von der Menge Wasser, welche zum Auswaschen des Niederschlags verwendet wurde, sowie davon, ob die Quecksilberchloridlösung in die Ammoniakflüssigkeit oder umgekehrt gegossen wurde, abhängt, so muß die Vorschrift des Arzneibuches genau eingehalten werden.

Wird der Niederschlag mit viel kaltem Wasser ausgewaschen, so geht Ammoniumchlorid in Lösung und der Niederschlag färbt sich gelb, indem sich Oxydimercuriammoniumchlorid bildet. Letztere Verbindung kann als Mercuriammoniumchlorid mit Quecksilberoxyd betrachtet werden. Schneller noch geht diese Umwandlung des weißen Präcipitats von statten, wenn man zum Auswaschen warmes Wasser benutzt.

$$\underset{\substack{\text{Mercuri-}\\\text{ammoniumchlorid}}}{2\,HgClNH_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Oxydimercuri-}\\\text{ammoniumchlorid}}}{HgO \cdot HgClNH_2} + \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\\text{chlorid}}}{NH_4Cl}$$

Auch darf das Präparat nur bei niedriger Temperatur getrocknet werden, um eine Zersetzung desselben zu vermeiden.

**Aufbewahrung.** Der weiße Präcipität muß wegen seiner Giftigkeit sehr vorsichtig (im Giftschrank) und wegen seiner Zersetzung im direkten Lichte, vor Licht geschützt aufbewahrt werden; derselbe färbt sich nämlich am Lichte gelblich unter teilweiser Bildung von Mercurochlorid.

**Eigenschaften.** Das Präparat stellt weiße Stücke oder ein amorphes Pulver dar, das in Wasser fast ganz unlöslich ist, in erwärmter Salpetersäure sich aber leicht löst unter Bildung von Quecksilberoxydnitrat, Ammoniumnitrat und Quecksilberchlorid.

$$\underset{\substack{\text{Mercuriammonium-}\\\text{chlorid}}}{2\,(HgCl \cdot NH_2)} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4\,HNO_3} = \underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\\text{oxydnitrat}}}{Hg(NO_3)_2} + \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{2\,[(NH_4)NO_3]} + \underset{\substack{\text{Queck-}\\\text{silberchlorid}}}{HgCl_2}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0154-2 DFG

Wird der weiße Präcipitat mit Natronlauge erwärmt, so entwickelt sich Ammoniak und gelbes Quecksilberoxyd scheidet sich aus.

$$\underset{\text{Mercuri-ammoniumchlorid}}{HgClNH_2} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{NaOH} = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Queck-silberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{NaCl}$$

**Prüfung.**

1. Man erhitze eine kleine Probe in einem Probierrohre; sie sei, ohne zu schmelzen, vollständig flüchtig, indem die Verbindung in Quecksilberchlorür, Stickstoff und Ammoniak zerfällt.

$$\underset{\text{Mercuriammonium-chlorid}}{6\,(HgCl \cdot NH_2)} = \underset{\text{Quecksilber-chlorür}}{3\,Hg_2Cl_2} + \underset{\text{Stick-stoff}}{N_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{4\,NH_3}$$

Ein vorhergehendes Schmelzen würde eine unrichtige Darstellungsweise, ein Rückstand fremde Beimengungen anzeigen.

2. Man erwärme 0,2 g des fein gepulverten Präparats mit 10 ccm verdünnter Essigsäure, lasse ungefähr 10 Minuten unter öfterem Umschütteln stehen und erwärme langsam auf ungefähr 30°. Es findet vollkommene Lösung nuter Bildung von Quecksilberoxydacetat, Ammoniumacetat und Quecksilberchlorid statt. Ein Rückstand könnte von Quecksilberchlorür oder anderen Beimengungen herrühren.

$$\underset{\text{Mercuriammonium-chlorid}}{2\,[HgCl(NH_2)]} + \underset{\text{Essigsäure}}{4\,CH_3 \cdot COOH}$$
$$= \underset{\text{Quecksilberoxydacetat}}{(CH_3 \cdot COO)_2Hg} + \underset{\text{Ammoniumacetat}}{2\,[CH_3 \cdot COO(NH_4)]} + \underset{\text{Quecksilber-chlorid}}{HgCl_2}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Quecksilberchlorids = 270,9.
Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,03.
Molekulargewicht des Mercuriammoniumchlorids = 251,48.

1. Wieviel 10 proz. Ammoniakflüssigkeit brauchen 30 g Quecksilberchlorid zur Fällung?

1 Molekül Quecksilberchlorid braucht 2 Moleküle Ammoniak zur Fällung.

$$\begin{array}{ccccc} HgCl_2 & & 2\,NH_3 & & HgCl_2 \\ 270{,}9 & : & 34{,}06 & = & 30 : x \end{array}$$
$$x = 3{,}77\text{ g } NH_2.$$

Diese Menge Ammoniak entspricht 37,7 g 10 proz. Ammoniakflüssigkeit.

2. Wieviel Mercuriammoniumchlorid erhält man von 30 g Quecksilberchlorid?



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0155-8 DFG

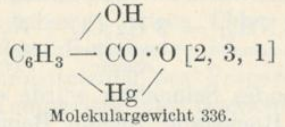
1 Molekül Quecksilberchlorid entspricht 1 Molekül Mercuriammoniumchlorid.

$$\begin{array}{ccccccc} HgCl_2 & & HgCl \cdot NH_2 & & HgCl_2 & & \\ 270{,}9 & : & 251{,}48 & = & 30 & : & x \end{array}$$

$$x = 27{,}85 \text{ g } HgCl \cdot NH_2.$$

## Hydrargyrum salicylicum.

*Salicylsaures Quecksilberoxyd. Sekundäres Quecksilberoxydsalicylat. Mercurisalicylsäure.*



Molekulargewicht 336.

**Darstellung.** 27 g Quecksilberchlorid löse man in 540 g lauwarmen Wassers, lasse auf 15° abkühlen und gieße die Lösung unter Umrühren in eine kalte Mischung von 81 g Natronlauge und 200 g Wasser. Den Niederschlag lasse man absetzen, gieße die Flüssigkeit ab, rühre mit kaltem Wasser an, bringe nach dem Absetzen den Niederschlag auf ein Filter, und wasche so lange mit kaltem Wasser aus, bis Silbernitratlösung in der Flüssigkeit keine Reaktion mehr erzeugt. Den Niederschlag spüle man noch feucht in einen Kolben, setze so viel Wasser hinzu, daß ein dünner Brei entsteht, füge dann 15 g zerriebene Salicylsäure zu, schüttle gut um und erwärme den Kolben auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln, bis der Inhalt schneeweiß geworden. Man filtriere sodann und wasche den Filterinhalt mit warmem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Ist dieses der Fall, so lasse man abtropfen, trockne das Filter samt Inhalt zuerst bei gelinder Wärme, sodann bei 100°. Die Ausbeute beträgt gegen 30 g.

**Vorgang.** Wird eine Lösung von Quecksilberchlorid in verdünnte Natronlauge gegossen, so scheidet sich Quecksilberoxyd aus und Natriumchlorid geht in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Quecksilber-}\\\text{chlorid}\\270{,}9}}{HgCl_2} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{hydroxyd}\\2\,.\,40}}{2\,NaOH} = \underset{\substack{\text{Queck-}\\\text{silberoxyd}\\216}}{HgO} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{chlorid}}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Der Niederschlag ist solange auszuwaschen, als Silbernitratlösung in der Flüssigkeit eine Trübung von Silberchlorid erzeugt.

Wird Quecksilberoxyd mit Salicylsäure und Wasser erhitzt, so bildet sich intermediär normales Quecksilbersalicylat.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0156-4 DFG

Das gewöhnliche Quecksilbersalz der Salicylsäure von der Zusammensetzung:

$$(C_6H_4OH \cdot COO)_2Hg$$

geht beim Erhitzen in Mercurisalicylsäure und Salicylsäure über.

$$\underset{\text{Mercurisalicylat}}{(C_6H_4 \cdot OH \cdot COO)_2Hg} = \underset{\text{Mercurisalicylsäure}}{C_6H_3\begin{cases}OH\\CO \cdot O\\Hg\end{cases}} + \underset{\text{Salicylsäure}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}}$$

Die Mercurisalicylsäure ist demnach aufzufassen als das Anhydrid der Oxymercurisalicylsäure

$$\underset{\text{Oxymercurisalicylsäure}}{C_6H_3\begin{cases}OH\\COO\,\boxed{H}\\Hg\;\boxed{OH}\end{cases}} \qquad \underset{\text{Anhydromercurisalicylsäure}}{C_6H_3\begin{cases}OH\\CO \cdot O\\Hg\end{cases}}$$

Es ist also in diesem Falle das Quecksilber direkt an den Kohlenstoff gebunden.

**Eigenschaften.** Die Mercurisalicylsäure stellt ein weißes geruch- und geschmackloses Pulver dar, die in Wasser und Weingeist fast unlöslich, in Natronlauge und Natriumkarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, in gesättigter Natriumchloridlösung beim Erwärmen klar löslich ist.

Es bildet sich in letzterem Falle vermutlich ein Doppelsalz von der Zusammensetzung

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\CO \cdot ONa\\HgCl\end{cases}$$

0,1 g des Präparats gibt mit 1 Tropfen Ferrichloridlösung (1 + 9) in einem Schälchen in Berührung gebracht, eine grünliche Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser tief violett wird (Reaktion der Salicylsäure).

Beim Erhitzen von etwa 0,1 g des Präparats in einem sehr engen Probierröhrchen unter Beifügung eines kleinen Körnchens Jod entsteht der charakteristische rotgelbe bis rote Beschlag von Quecksilberjodid, $HgJ_2$.

**Prüfung.**

1. Man löse 0,1 g des Präparates in 1 ccm Natronlauge; es erfolgt vollständige Lösung, indem sich das Natriumsalz der Oxymercurisalicylsäure bildet.

$$C_6H_3\begin{cases}ONa\\CO \cdot O\\Hg\end{cases}$$



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0157-0 DFG

Dieses Verhalten liefert den Beweis, daß es sich bei der Mercurisalicylsäure nicht um ein Quecksilbersalz der Salicylsäure handelt, da Natronlauge sonst Quecksilberoxyd fällen müßte.

**2.** 0.1 g des Präparates löse man in 10 ccm $^1/_{10}$ Normaljodlösung. Es erfolgt Auflösung bis auf wenige Flocken, die von freier Salicylsäure herrühren.

**3.** Zur Gehaltsbestimmung von Quecksilber löse man 0,3 g Mercurisalicylsäure zum Zwecke der feinen Verteilung in verdünnter Natronlauge, säure mit möglichst wenig Essigsäure an, wodurch die Mercurisalicylsäure wieder gefällt wird und versetze mit 25 ccm $^1/_{10}$ Normaljodlösung. Das Gemisch lasse man in einem verschlossenen Glase unter zeitweiligem Umschwenken 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Es bildet sich odsalicylsaures Kalium und Quecksilberjodid.

$$\underset{\substack{\text{Mercurisalicylsäure}\\ \text{entspr. 1 Atom Hg = 200}}}{OH \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} COO \\ Hg \end{matrix} \right\rangle} + \underset{\text{Jod}}{J_2} + \underset{\substack{\text{Kaliumjodid}\\ 2\,.\,126{,}92}}{KJ}$$

$$= \underset{\text{Jodsalicylsaures Kalium}}{OH \cdot C_6H_3J \cdot COOK} + \underset{\substack{\text{Queck-}\\ \text{silberjodid}}}{HgJ_2}$$

Man titriere das freie Jod mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung (Stärkelösung gegen Ende der Reaktion als Indikator) bis zur bleibenden Entfärbung. Es dürfen höchstens 8,6 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Aus der Differenz der zugesetzten Zehntel-Jodlösung und der verbrauchten ccm Natriumthiosulfatlösung ergibt sich die Menge der zur Bindung des Quecksilbers verwendeten ccm Jodlösung.

$$25 - 8{,}6 = 16{,}4 \text{ ccm } ^1/_{10} \text{ Normal-Jodlösung.}$$

1 Molekül Mercurisalicylsäure, entsprechend 1 Atom Quecksilber, braucht 2 Atome Jod zur Bildung von Quecksilberjodid. Es bindet daher 1 Atom Jod ½ Atom Quecksilber.

1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung enthält 0,012692 g Jod, und bindet 0,0100 g Quecksilber.

16,4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung binden 0,164 g Quecksilber, die in mindestens 0,3 g Mercurisalicylsäure enthalten sein müssen.

In 100 g des Präparates sollen demnach mindestens enthalten sein:

$$0{,}3 : 0{,}164 = 100 : x$$
$$x = 54{,}7 \text{ g Quecksilber.}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Quecksilbers = 200.

Molekulargewicht des Quecksilberchlorids = 270,9.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0158-6 DFG

Molekulargewicht des Natriumhydroxyds = 40,01.
Molekulargewicht des Quecksilberoxyds = 216.
Molekulargewicht der Mercurisalicylsäure = 336.

1. Wieviel 15 proz. Natronlauge brauchen 27 g Quecksilberchlorid zur Fällung?

1 Molekül Quecksilberchlorid braucht 2 Moleküle Natriumhydroxyd.

$$\begin{array}{ccccc} HgCl_2 & & 2\,NaOH & & HgCl_2 \\ 270{,}9 & : & 80{,}02 & = & 27 \;:\; x \end{array}$$

$$x = 7{,}97 \text{ g NaOH.}$$

Diese Menge Natriumhydroxyd entspricht 15 proz. Natronlauge:

$$15 : 100 = 7{,}97 : x$$

$$x = 53{,}1 \text{ g.}$$

Man verwendet einen Überschuß von Natronlauge, um die Bildung eines basischen Salzes zu vermeiden.

2. Wieviel Quecksilberoxyd geben 27 g Quecksilberchlorid?

1 Molekül Quecksilberchlorid entspricht 1 Molekül Quecksilberoxyd.

$$\begin{array}{ccccc} HgCl_2 & & HgO & & HgCl_2 \\ 270{,}9 & : & 216 & = & 27 \;:\; x \end{array}$$

$$x = 21{,}5 \text{ g HgO.}$$

3. Wieviel Salicylsäure brauchen 21,5 g Quecksilberoxyd zur Bildung von Mercurisalicylsäure?

1 Molekül Quecksilberoxyd braucht 1 Molekül Salicylsäure.

$$\begin{array}{ccccc} HgO & & C_6H_4\begin{cases} COOH \\ OH \end{cases} & & HgO \\ 216 & : & 138{,}05 & = & 21{,}5 \;:\; x \end{array}$$

$$x = 13{,}8 \text{ g } C_6H_4\begin{cases} COOH \\ OH \end{cases}$$

Man verwendet etwas mehr Salicylsäure, nämlich 15 g, um die Bildung des Salzes zu befördern und entfernt die überschüssige Salicylsäure durch Waschen des gebildeten Salzes mit warmem Wasser.

4. Wieviel Mercurisalicylsäure liefern 27 g Quecksilberchlorid?

1 Molekül Quecksilberchlorid entspricht 1 Molekül Quecksilberoxyd und dieses gibt 1 Molekül Mercurisalicylsäure.

$$\begin{array}{ccccc} HgCl_2 & & C_6H_3\begin{cases} OH \\ -CO\cdot O \\ Hg \end{cases} & & HgCl_2 \\ 270{,}9 & : & 336 & = & 27 \;:\; x \end{array}$$

$$x = 33{,}48 \text{ g Mercurisalicylsäure.}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0159-4 DFG

## Jodoformium.

*Carboneum jodatum. Jodoform. Trijodmethan.*

$CHJ_3$.

Molekulargewicht = 393,77.

**Darstellung.** In einem Kolben löse man 30 g kristallisiertes Natriumkarbonat in 150 g Wasser, füge 15 g Weingeist von 90 bis 91 % hinzu und erwärme im Wasserbade auf 60° bis 70°. Zu dieser Flüssigkeit setze man in kleinen Portionen unter Umschwenken 15 g zerriebenes Jod hinzu, indem man die Temperatur der Flüssigkeit nahezu gleich erhält und stets erst wieder eine neue Portion Jod hinzufügt, wenn die Flüssigkeit farblos geworden. Ist alles Jod eingetragen, und ist die Flüssigkeit farblos, so lasse man erkalten und stelle einen Tag an einen schattigen Ort beiseite. Hierauf sammle man das ausgeschiedene Jodoform auf einem Filter und wasche dasselbe so lange mit kaltem Wasser aus, bis eine Probe des Waschwassers, mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Ist dieses der Fall, so bringe man das Filter samt Inhalt zwischen Fließpapier und trockne bei gewöhnlicher Temperatur unter Abhaltung von Licht.

Um aus der Mutterlauge noch weiter Jodoform zu erhalten, löse man in derselben wiederum 30 g kristallisiertes Natriumkarbonat, füge 15 g Weingeist hinzu und erwärme die Flüssigkeit in einem Kolben auf 60° bis 70°, worauf man einen langsamen Strom von Chlorgas einleitet. Man setze das Einleiten des Chlors solange fort, als an der Entwicklungsstelle des Chlors in der Flüssigkeit eine Ausscheidung von Jod stattfindet, welches aber stets wieder unter Bildung von Jodoform gebunden wird, wodurch eine Entfärbung der Flüssigkeit veranlaßt wird. Ein Überschuß von Chlor ist zu vermeiden. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet und mehrere Stunden gestanden ist, filtriere man das ausgeschiedene Jodoform ab und behandle es wie das zuerst erhaltene.

Zur Gewinnung des in der Mutterlauge noch vorhandenen Jods, kann man dieselbe auf Natriumjodid verarbeiten. Zu diesem Zwecke dampfe man die Mutterlauge zur Trockne ein, vermische den Salzrückstand mit dem zehnten Gewichte Holzkohlenpulver und trage das Gemisch in einen rotglühenden Schmelztiegel portionenweise ein. Findet kein Aufblähen der Masse mehr statt, so lasse man erkalten, zerreibe den Glührückstand möglichst fein und ziehe ihn zweimal mit erwärmtem Weingeist aus. Das Filtrat verdampfe man im Wasserbade, bis sich das Salz auszuscheiden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0160-4 DFG

beginnt, worauf man es unter beständigem Rühren zur Trockne bringt.

**Vorgang.** Der chemische Prozeß, welcher bei der Jodoformbildung stattfindet, läßt sich nicht durch eine einfache Gleichung veranschaulichen. Man nimmt ähnlich der Chloroformbildung an, daß, wenn Weingeist und Jod in alkalischer Flüssigkeit erwärmt wird, sich zuerst unterjodige Säure und Natriumjodid bildet.

$$\underset{\text{Natrium-karbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Jod}}{J_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Unter-jodige Säure}}{HOJ} + \underset{\text{Natrium-jodid}}{NaJ} + \underset{\text{Natrium-hydrokarbonat}}{NaHCO_3}$$

Ein Teil der unterjodigen Säure oxydiert den Weingeist zu Aldehyd wobei Jodwasserstoff entsteht.

$$\underset{\text{Unterjodige Säure}}{HOJ} + \underset{\text{Äthylalkohol}}{CH_3 - CH_2 \cdot OH} = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3 - COH} + \underset{\text{Jod-wasserstoff}}{HJ} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Unterjodige Säure und Jodwasserstoff zerlegen sich in Jod und Wasser.

$$\underset{\text{Unterjodige Säure}}{HOJ} + \underset{\text{Jod-wasserstoff}}{HJ} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Jod}}{J_2}$$

Das sich wieder bildende Jod und die noch vorhandene unterjodige Säure verwandelt das Aldehyd in Jodal, eine dem Chloral entsprechende Verbindung.

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3 - COH} + \underset{\text{Jod}}{6\,J} + \underset{\text{Unterjodige Säure}}{3\,HOJ} = \underset{\text{Jodal}}{CJ_3 - COH} + \underset{\text{Jod}}{6\,J} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Das Jodal setzt sich mit dem Natriumhydrokarbonat um in Jodoform und Natriumformiat, und Kohlendioxyd entweicht.

$$\underset{\text{Jod}}{CJ_3 - COH} + \underset{\text{Natrium-hydrokarbonat}}{NaHCO_3} = \underset{\text{Jodoform}}{CHJ_3} + \underset{\text{Natrium-formiat}}{CHNaO_2} + \underset{\text{Kohlen-dioxyd}}{CO_2}$$

Das Jodoform ist solange auszuwaschen, bis demselben kein Natriumjodid mehr anhängt, so daß eine angesäuerte Probe des Waschwassers mit Silbernitratlösung versetzt, keine Trübung von Silberjodid mehr hervorbringt.

Es wird auf diese Weise nur gegen 20 % des Jods als Jodoform erhalten und gegen 80 % bleiben als Natriumjodid und Natriumjodat in der Mutterlauge. Um noch weiteres Jodoform zu erhalten, leitet man in die erwärmte, mit Natriumkarbonat und Weingeist nochmals versetzte Mutterlauge einen Strom von Chlorgas ein. Das Chlor macht aus dem Natriumjodid Jod frei unter Bildung von Natriumchlorid, und das frei gewordene Jod setzt sich mit dem Natriumkarbonat und Weingeist wieder teil-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0161-0 DFG

weise in Jodoform um. Man erhält nochmals 20 bis 30 % des angewendeten Jods Jodoform, so daß also insgesamt gegen 40 bis 50 % Jodoform erhalten werden.

In der Mutterlauge ist im wesentlichen Natriumchlorid, Natriumjodid und Natriumjodat enthalten. Um letzteres ebenfalls in Natriumjodid umzuwandeln, glüht man die zur Trockne verdampfte Mutterlauge mit Kohlenpulver, wobei Kohlenoxyd entweicht.

$$\underset{\text{Natrium-jodat}}{NaJO_3} + \underset{\text{Kohlen-stoff}}{3\,C} = \underset{\text{Natrium-jodid}}{NaJ} + \underset{\text{Kohlen-oxyd}}{3\,CO}$$

Behandelt man den Glührückstand mit Weingeist, so löst sich das Natriumjodid auf und wird durch Eindampfen der Lösung gewonnen, während überschüssige Kohle und Natriumchlorid ungelöst bleiben.

**Aufbewahrung.** Das Jodoform muß vorsichtig aufbewahrt werden. Da direktes Sonnenlicht allmählich eine Zersetzung des Jodoforms unter Abscheidung von Jod bewirkt, so ist das Jodoform vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Das Jodoform stellt kleine, glänzende, hexagonale, fettig anzufühlende Blättchen oder Tafeln oder auch ein kristallinisches Pulver von zitronengelber Farbe, von durchdringendem, etwas safranartigem Geruche dar. Es schmilzt bei nahezu 120°, ist mit den Dämpfen des siedenden Wassers flüchtig, fast unlöslich in Wasser, löslich in 70 Teilen kaltem und ungefähr 10 Teilen siedendem Weingeist und in 10 Teilen Äther. Es ist ferner löslich in Chloroform, Kollodium, schwer in fetten Ölen, kaum in Glyzerin. Beim Erhitzen von Jodoform entwickeln sich violette Dämpfe.

**Prüfung.**

**1.** Man erhitze 1 g Jodoform in einem gewogenen Porzellanschälchen. Es darf höchstens 0,001 g Rückstand bleiben. Ein größerer Rückstand würde die Anwesenheit anorganischer Salze, wie Alkalichloride oder -jodide, anzeigen.

**2.** Man schüttle 1 g Jodoform mit 10 g Wasser 1 Minute lang und filtriere. Das Filtrat sei farblos. Ein gelb gefärbtes Filtrat würde Pikrinsäure anzeigen.

Je die Hälfte des Filtrats versetze man

a) mit Silbernitratlösung; es darf sofort nur eine opalisierende Trübung eintreten. Bei einem zu hohen Gehalt an Chloriden oder Jodiden würde eine stärkere Trübung von Silberchlorid oder Silberjodid stattfinden. Ersteres ist in Ammoniakflüssigkeit leicht, letzteres nicht löslich;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0162-6 DFG

b) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung entstehen. Bei Gegenwart eines Alkalikarbonats oder Sulfats entsteht eine weiße Trübung von Baryumkarbonat oder Baryumsulfat. Ersteres ist in Salpetersäure löslich, letzteres unlöslich.

**3.** Man trockne 1 g Jodoform 24 Stunden über Schwefelsäure. Es darf höchstens 0,01 g an Gewicht verlieren.

## Kalium jodatum.

*Jodkalium. Kaliumjodid.*

**KJ.**

Molekulargewicht = 166,02.

**Darstellung.** In ein Kölbchen bringe man 10 g Eisenfeile und 80 g Wasser und setze unter Umschwenken in kleinen Portionen 30 g zerriebenes Jod hinzu mit der Vorsicht, daß sich die Flüssigkeit nicht zu stark erwärme. Ist die Flüssigkeit zuletzt gelbbraun, so erwärme man gelinde, bis sie blaßgrün geworden. Man filtriere von ungelösten Eisen ab, wasche das Filter gut aus und füge dem Filtrate in kleinen Mengen 10 g zerriebenes Jod unter Umschwenken hinzu, welches sich unter Bildung von Ferroferrijodid auflöst.

In einer Porzellanschale bringe man die Ferroferrijodidlösung zum Kochen und füge derselben in dünnem Strahle unter Umrühren eine Lösung von 32 g Kaliumbikarbonat in 300 g Wasser hinzu. Die Flüssigkeit soll nun neutral oder schwach alkalisch reagieren. Wird blaues Lackmuspapier beim Eintauchen gerötet, so muß noch etwas Kaliumbikarbonatlösung hinzugefügt werden, bis rotes Lackmuspapier nur allmählich schwach gebläut wird. Sollte die Flüssigkeit rotes Lackmuspapier sofort stark bläuen, so muß dieselbe mit Jodwasserstoffsäure nahezu neutralisiert werden.

Eine verdünnte Jodwasserstoffsäure erhält man, indem man eine kleine Menge Jod in Kaliumjodidlösung auflöst und in die Lösung Schwefelwasserstoff einleitet. Nachdem man das Gas durch gelindes Erwärmen verjagt hat, filtriere man den abgeschiedenen Schwefel ab.

Obige neutrale oder schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit koche man noch etwa 5 Minuten, um den Niederschlag kompakter zu machen, lasse letzteren absetzen, filtriere die Flüssigkeit ab und koche den Niederschlag mit Wasser aus, worauf man die Flüssigkeit wieder abfiltriert und den Niederschlag auf dem Filter mit warmem Wasser gut auswäscht. Die vereinigten Filtrate verdampfe man auf dem Sandbade in einer flachen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0163-2 DFG

Porzellanschale bis zur Salzhautbildung und stelle dann 24 Stunden beiseite. Sollte beim Verdampfen der Lösung sich noch etwas Eisenoxyd abscheiden, so muß nochmals filtriert werden. Die ausgeschiedenen Kristalle sammle man auf einen Trichter, lasse gut abtropfen und trockne sie zwischen Filtrierpapier. Die Mutterlauge verdampfe man wiederum zur Kristallisation und behandle die Kristalle wie oben. Sollte die Mutterlauge stark alkalisch reagieren, so neutralisiere man sie vor dem Verdampfen mit Jodwasserstoffsäure. Wenn nötig, werden die Kristalle durch Umkristallisieren gereinigt.

**Vorgang.** Kommt Jod und Eisen in Wasser zusammen, so vereinigen sich beide zu Ferrojodid, welches in Lösung geht.

$$\underset{\substack{\text{Eisen}\\55{,}85}}{Fe} + \underset{\substack{\text{Jod}\\126{,}92}}{J_2} = \underset{\substack{\text{Ferrojodid}\\309{,}69}}{FeJ_2}$$

Wird in die Ferrojodidlösung Jod eingetragen, so löst sich dieses unter Bildung von Ferroferrijodid auf.

$$\underset{\substack{\text{Ferrojodid}\\3\,.\,309{,}69}}{3\,FeJ_2} + \underset{\substack{\text{Jod}\\2\,.\,126{,}92}}{J_2} = \underset{\substack{\text{Ferroferri-}\\\text{jodid.}}}{Fe_3J_8}$$

Versetzt man eine Lösung von Ferroferrijodid mit einer Lösung von Kaliumbikarbonat, so scheidet sich Eisenoxyduloxydhydrat aus, Kohlendioxyd entweicht und Kaliumjodid ist in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Ferroferri-}\\\text{jodid}\\\text{entspr.}\\8\text{ Atom J}\\8\,.\,126{,}92}}{Fe_3J_8} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{bikarbonat}\\8\,.\,106{,}11}}{8\,KHCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{xH_2O} = \underset{\text{Eisenoxyduloxydhydrat}}{(Fe_3O_4 + xH_2O)} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\\text{dioxyd}}}{8\,CO_2} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{jodid.}\\8\,.\,166{,}02}}{8\,KJ}$$

Leitet man in eine Jodlösung Schwefelwasserstoff ein, so wird Schwefel abgeschieden und Jodwasserstoff geht in Lösung.

$$\underset{\text{Jod}}{J_2} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{wasserstoff}}}{H_2S} = \underset{\substack{\text{Jod-}\\\text{wasserstoff}}}{2\,HJ} + \underset{\text{Schwefel.}}{S}$$

Versetzt man die Kaliumkarbonat haltende und daher alkalisch reagierende Lösung des Kaliumjodids mit Jodwasserstoffsäure, so wird selbe neutralisiert, indem sich Kaliumjodid bildet und Kohlendioxyd entweicht.

**Aufbewahrung.** Das Kaliumjodid muß vorsichtig, vor Licht geschützt an einem trocknen Orte, in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase aufbewahrt werden. Wirkt feuchte Luft und direktes Licht darauf ein, so zersetzt es sich und färbt sich gelb, indem unter Aufnahme von Kohlensäure eine geringe Menge Jod in Freiheit gesetzt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0164-8 DFG

**Eigenschaften.** Das Kaliumjodid stellt weiße, würfelförmige, an der Luft nicht feucht werdende (frei von Kaliumkarbonat) Kristalle von scharf salzigem und schwach bitterem Geschmacke dar, die in 0,75 Teilen Wasser und in 12 Teilen Weingeist löslich sind.

Wird die wässerige Lösung mit wenig Chlorwasser versetzt und mit Chloroform geschüttelt, so färbt sich letzteres violett. Das Chlorwasser macht aus dem Kaliumjodid das Jod frei und dieses löst sich im Chloroform mit violetter Farbe. Ein Überschuß von Chlor ist zu vermeiden, indem sich sonst farbloses Chlorjod, JCl, bildet.

Mit Weinsäurelösung versetzt gibt die wässerige Lösung (1 + 19) allmählich einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat.

$$\underset{\text{Kalium-jodid}}{KJ} + \underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} = \underset{\text{Saures Kaliumtartrat}}{C_4H_5KO_6} + \underset{\text{Jod-wasserstoff}}{HJ}$$

**Prüfung.**

1. Man zerreibe einige Kristalle des Kaliumjodids:

a) einige Körnchen des Salzes erhitze man am Platindrahte in einer Weingeistflamme; das Salz muß die Flamme von Anfang an violett färben. Eine sogleich auftretende gelbe Färbung würde einen Gehalt an Natriumjodid anzeigen. Ein solches Präparat zieht gern Feuchtigkeit an;

b) eine Probe bringe man auf befeuchtetes, rotes Lackmuspapier; es darf dieses nicht sofort violettblau gefärbt werden, was der Fall wäre, wenn das Präparat mehr als Spuren von Kaliumkarbonat enthielte.

2. Man löse 3 g Kaliumjodid in 57 g Wasser.

A) Je 10 ccm der Lösung versetze man:

a) mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Sind Metalle, wie Kupfer, Blei, zugegen, so entsteht eine dunkle Färbung oder Fällung von Metallsulfid;

b) mit Baryumnitratlösung; Sulfate erzeugen eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

c) mit 1 Körnchen Ferrosulfat und 1 Tropfen Ferrichloridlösung, erwärme nach Zusatz von Natronlauge gelinde und übersättige mit Salzsäure. Es darf keine blaue Färbung eintreten.

Enthält das Kaliumjodid Kaliumcyanid, so bildet letzteres beim Erwärmen mit Ferrosulfat in alkalischer Lösung Kaliumferrocyanid ($\alpha$), welches mit dem Ferrichlorid Ferriferrocyanid (Berlinerblau) liefert ($\beta$).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0165-4 DFG

Dieser blaue Niederschlag wird aber erst bemerkbar, wenn das aus dem überschüssig zugesetzten Eisensalz durch Natriumhydroxyd gefällte Eisenhydroxyduloxyd beim Übersättigen mit Salzsäure als Ferrochlorid und Ferrichlorid gelöst wird.

α) $$\underset{\text{Kalium-cyanid}}{6\,KCy} + \underset{\text{Ferrosulfat}}{FeSO_4} = \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{K_4(FeCy_6)} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4}$$

β) Formel siehe bei den Eigenschaften von Ferrum oxydatum saccharatum.

B) 20 ccm obiger wässerigen Lösung versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanid; es darf keine Veränderung entstehen. Ist Eisen zugegen, so entsteht eine Blaufärbung, indem sich Ferriferrocyanid (Berlinerblau) bildet.

$$\underset{\text{Ferrijodid}}{4\,FeJ_3} + \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{3\,K_4(FeCy_6)} = \underset{\text{Ferriferrocyanid}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\text{Kaliumjodid}}{12\,KJ}$$

**3.** Man löse 1 g Kaliumjodid in 19 g Wasser, das man zum Kochen erhitzt hat und wieder erkaltet ist, und setze sofort einige Tropfen einer frisch bereiteten Stärkelösung und verdünnte Schwefelsäure zu. Es darf sofort keine blaue Färbung entstehen.

Enthält das Kaliumjodid Kaliumjodat, so setzt die Schwefelsäure aus letzterem Jodsäure in Freiheit und aus ersterem Jodwasserstoff unter Bildung von saurem Kaliumsulfat (a). Jodsäure und Jodwasserstoff zersetzen sich aber in freies Jod und Wasser (b). Das Jod verbindet sich mit der Stärke zur blauen Jodstärke.

Das Wasser muß frisch ausgekocht sein, weil luft- und kohlensäurehaltiges Wasser für sich zersetzend auf das Kaliumjodid einwirken und Jod in Freiheit setzen könnte.

a) $$\underset{\text{Kalium jodid}}{5\,KJ} + \underset{\text{Kalium-jodat}}{KJO_3} + \underset{\text{Schwefel-säure}}{6\,H_2SO_4} = \underset{\text{Jodwasser-stoff}}{5\,HJ} + \underset{\text{Jod-säure}}{HJO_3} + \underset{\text{Saures Kaliumsulfat}}{6\,KHSO_4}$$

b) $$\underset{\text{Jod-wasserstoff}}{5\,HJ} + \underset{\text{Jodsäure}}{HJO_3} = \underset{\text{Jod}}{6\,J} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

**4.** Man erwärme 1 g Kaliumjodid mit 5 ccm Natronlauge und einer Mischung aus je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver; es darf sich kein Geruch nach Ammoniak bemerkbar machen.

Wird Zinkfeile mit Natronlauge erwärmt, so entwickelt sich Wasserstoff unter Bildung von Zinkoxydnatrium (a). Die Gegenwart von Eisen befördert diese Reaktion. Enthält das Kaliumjodid Kaliumnitrat, so reduziert der naszierende Wasserstoff die Salpetersäure zu Ammoniak (b).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0166-0 DFG

a) $$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Zinkoxyd-natrium}}{Zn(ONa)_2} + \underset{\text{Wasser-stoff}}{H_2}$$

b) $$\underset{\text{Kalium-nitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Wasser-stoff}}{4\,H_2} = \underset{\text{Am-moniak}}{NH_3} + \underset{\text{Kalium-hydroxyd}}{KOH} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

5. Man löse 0,2 g Kaliumjodid in 2 ccm Ammoniakflüssigkeit, vermische mit 13 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung unter Umschütteln, filtriere und übersättige das Filtrat mit Salpetersäure. Es darf innerhalb 10 Minuten weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt noch dunkel gefärbt werden.

Wird eine Lösung von Kaliumjodid in Ammoniakflüssigkeit mit Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich Silberjodid aus, weil es in Ammoniakflüssigkeit unlöslich ist. Ist aber Kaliumchlorid oder Kaliumbromid zugegen, so entsteht auf ganz analoge Weise Silberchlorid oder Silberbromid, welche in Ammoniak löslich sind und beim Übersättigen des Filtrats mit Salpetersäure sich ausscheiden. Entsteht innerhalb 10 Minuten eine undurchsichtige Trübung, so enthält das Kaliumjodid einen zu hohen Gehalt an Kaliumchlorid oder Kaliumbromid.

$$\underset{\substack{\text{Kalium-jodid}\\ 166{,}02}}{KJ} + \underset{\substack{\text{Silbernitrat}\\ 169{,}89}}{AgNO_3} = \underset{\text{Silberjodid}}{AgJ} + \underset{\text{Kalium-nitrat}}{KNO_3}$$

Enthält das Kaliumjodid Kaliumthiosulfat, so entsteht auf Zusatz von Silbernitrat Silberthiosulfat (a), welches in Ammoniak löslich ist. Wird das Filtrat mit Salpetersäure übersättigt, so zerfällt das Silberthiosulfat in Schwefelsäure und sich ausscheidendes schwarzes Silbersulfid (b)

a) $$\underset{\text{Silbernitrat}}{2\,AgNO_3} + \underset{\text{Kaliumthio-sulfat}}{K_2S_2O_3} = \underset{\text{Silberthio-sulfat}}{Ag_2S_2O_3} + \underset{\text{Kalium nitrat}}{2\,KNO_3}$$

b) $$\underset{\text{Silberthio-sulfat}}{Ag_2S_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Silber-sulfid}}{Ag_2S} + \underset{\text{Schwefel-säure}}{H_2SO_4}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

| | | |
|---|---|---|
| Atomgewicht des Jods | = | 126,92. |
| Molekulargewicht des Ferrojodids | = | 309,69. |
| Molekulargewicht des Kaliumbikarbonats | = | 100,11. |
| Molekulargewicht des Kaliumjodids | = | 166,02. |
| Molekulargewicht des Silbernitrats | = | 169,89. |

1. Wieviel Ferrojodid bilden 30 g Jod?

2 Atom Jod geben 1 Molekül Ferrojodid.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0167-6 DFG

$$\begin{array}{ccccc} 2\,J & & FeJ_2 & & J \\ 2 \cdot 126{,}92 & : & 309{,}69 & = & 30 : x \end{array}$$
$$x = 36{,}6 \text{ g } FeJ_2.$$

2. Wieviel Jod brauchen 36,6 g Ferrojodid zur Bildung von Ferroferrijodid?

3 Moleküle Ferrojodid brauchen 2 Atome Jod.

$$\begin{array}{ccccc} 3\,FeJ_2 & & J_2 & & FeJ_2 \\ 3 \cdot 309{,}69 & : & 2 \cdot 126{,}92 & = & 36{,}6 : x \end{array}$$
$$x = 9{,}99 \text{ g } J.$$

3. Wieviel Kaliumbikarbonat braucht die von 40 g Jod erhaltene Menge Ferroferrijodid zur Fällung?

1 Molekül Ferroferrijodid, entsprechend 8 Atomen Jod, braucht 8 Moleküle Kaliumbikarbonat zur Fällung. Es entspricht daher 1 Atom Jod 1 Molekül Kaliumbikarbonat.

$$\begin{array}{ccccc} J & & KHCO_3 & & J \\ 126{,}92 & : & 100{,}11 & = & 40 : x \end{array}$$
$$x = 31{,}55 \text{ g } KHCO_3.$$

4. Wieviel Kaliumjodid erhält man von 40 g Jod?

1 Atom Jod entspricht 1 Molekül Kaliumjodid.

$$\begin{array}{ccccc} J & & KJ & & J \\ 126{,}92 & : & 166{,}02 & = & 40 : x \end{array}$$
$$x = 52{,}3 \text{ KJ}.$$

5. Wieviel Zehntel-Normal-Silbernitratlösung braucht man zur Fällung von 0,2 g Kaliumjodid?

1 Molekül Kaliumjodid braucht 1 Molekül Silbernitrat.

$$\begin{array}{ccccc} KJ & & AgNO_3 & & KJ \\ 166{,}02 & : & 169{,}89 & = & 0{,}2 : x \end{array}$$
$$x = 0{,}2046 \text{ g } AgNO_3.$$

1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung enthält 0,016989 g Silbernitrat. 0,2046 g Silbernitrat sind enthalten in $\frac{0{,}2046}{0{,}016989}$ = 12,05 ccm der Zehntel-Normallösung.

Das Arzneibuch läßt 13 ccm dieser Lösung verwenden, weil es eine geringe Menge Kaliumchlorid oder Kaliumbromid im Kaliumjodid zuläßt. Enthält das Kaliumjodid Kaliumchlorid oder Kaliumbromid, so braucht es etwas mehr Silbernitrat zur Fällung, weil letztere ein weit niedrigeres Molekulargewicht besitzen als das Kaliumjodid.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0168-2 DFG

## Kalium permanganicum.

*Kaliumpermanganat. Übermangansaures Kalium.*

**$KMnO_4$.**

Molekulargewicht = 158,03.

**Darstellung.** 300 g offizinell Kalilauge dampfe man in einem eisernen Kessel auf etwa den dritten Teil ein, und trage dann ein Gemisch von 90 g gepulverten Braunstein und 84 g zerriebenes Kaliumchlorat ein. Den Braunstein und das Kaliumchlorat pulvere man jedes für sich, und mische die beiden Pulver mittels eines Kartenblattes vorsichtig. Die Mischung wird dann unter beständigem Umrühren zur Trockne verdunstet. Die trockne Masse bringe man in einen hessischen Tiegel zur schwachen Rotglut und erhitze solange, bis eine herausgenommene Probe sich vollständig in Wasser mit intensiv grüner Farbe löst. Das Erhitzen darf nicht bis zum vollständigen Schmelzen der Masse stattfinden, indem dadurch das gebildete Kaliummanganat zersetzt wird. Man bringe sodann die breiige Masse auf eine Eisenplatte, zerstoße sie nach dem Erkalten, zerreibe sie zu einem Pulver, das man mit der doppelten Menge heißen Wassers behandelt. Man lasse klar absetzen, gieße die überstehende grüne Lösung ab, behandle den Rückstand nochmals mit heißem Wasser, gieße die Lösung nach dem Absetzen wiederum ab, und bringe den Rückstand auf einen Trichter, der mit Glaswolle verschlossen ist. Die gemischten Flüssigkeiten erhitze man im Wasserbade und leite solange Kohlendioxyd ein, bis die Flüssigkeit eine rotviolette Farbe angenommen hat.

Das Kohlendioxyd entwickle man aus haselnußgroßen Stücken von Marmor (Calciumkarbonat), den man mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Man lasse das gebildete Mangansuperoxydhydrat vollständig absetzen, gieße die klare Flüssigkeit ab, filtriere den Rückstand durch Glaswolle, und dampfe die Flüssigkeit, vor Staub geschützt, möglich rasch bis zur Salzhautbildung ab. Nach dem Erkalten sammle man die Kristalle auf einem Trichter, lasse gut abtropfen, und bringe die Kristalle auf einem porösen Teller zur Trockne. Durch Eindampfen der Mutterlauge können weitere Kristallisationen erhalten werden.

**Vorgang.** Werden Braunstein (Mangansuperoxyd), Kaliumchlorat und Kaliumhydroxyd schwach geglüht, so bildet sich Kaliummanganat, Kaliumchlorid und Wasser.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0169-9

$$\underset{\substack{\text{Mangan-}\\\text{superoxyd}\\3\,.\,86{,}93}}{3\,MnO_2} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{hydroxyd}}}{6\,KOH} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{chlorat}}}{KClO_3} = \underset{\text{Kaliummanganat}}{3\,K_2MnO_4} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{chlorid}}}{KCl} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Leitet man in die Lösung von Kaliummanganat Kohlendioxyd, so geht Kaliumpermanganat und Kaliumkarbonat in Lösung, und Mangansuperoxydhydrat scheidet sich aus.

$$\underset{\text{Kaliummanganat}}{3\,K_2MnO_4} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\\text{dioxyd}}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{permanganat}\\2\,.\,158{,}03}}{2\,KMnO_4} + \underset{\text{Kaliumcarbonat}}{2\,K_2CO_3} + \underset{\substack{\text{Mangansuper-}\\\text{oxydhydrat}}}{H_2MnO_3}$$

**Aufbewahrung.** Da das Kaliumpermanganat durch organische Substanzen zerlegt wird, so muß es in Glasgefäßen mit Glasstopfen aufbewahrt werden. Auch ist es vor Licht zu schützen, da es am Lichte eine Zersetzung erleidet.

**Eigenschaften.** Das Kaliumpermanganat stellt dunkelviolette, fast schwarze, stahlblau glänzende Prismen dar, die sich in 16 Teilen Wasser von 15° und in 3 Teilen siedendem Wasser mit blauroter Farbe lösen. Viele brennbaren Stoffe entzünden sich beim Zusammenreiben mit trocknem Kaliumpermanganat unter Explosion.

Man löse 0,1 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser und versetze die Lösung:

a) mit schwefliger Säure; es findet sofort eine Entfärbung statt, indem die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird.

$$\underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{permanganat}}}{2\,KMnO_4} + \underset{\substack{\text{Schweflige}\\\text{Säure}}}{5\,SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Mangansulfat}}{2\,MnSO_4} + \underset{\substack{\text{Saures}\\\text{Kaliumsulfat}}}{2\,KHSO_4} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{säure}}}{H_2SO_4}$$

b) mit verdünnter Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung; es findet sofortige Entfärbung statt, indem Ferrisulfat, Mangansulfat und saures Kaliumsulfat entsteht.

$$\underset{\text{Kaliumpermanganat}}{2\,KMnO_4} + \underset{\text{Ferrosulfat}}{10\,FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{9\,H_2SO_4}$$
$$= \underset{\text{Ferrisulfat}}{5\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Manganosulfat}}{2\,MnSO_4} + \underset{\substack{\text{Saures}\\\text{Kaliumsulfat}}}{2\,KHSO_4}$$

c) mit Oxalsäurelösung nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure; es findet allmähliche Entfärbung statt, indem sich Mangansulfat, saures Kaliumsulfat und Kohlendioxyd bildet.

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{5\,H_2C_2O_4} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{permanganat}}}{2\,KMnO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4\,H_2SO_4}$$
$$= \underset{\text{Manganosulfat}}{2\,MnSO_4} + \underset{\substack{\text{Saures}\\\text{Kaliumsulfat}}}{2\,KHSO_4} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{10\,CO_2\cdot} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H_2O}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0170-0 DFG

d) mit Weingeist; die Lösung wird entfärbt unter Bildung von Kaliumacetat und unter Abscheidung eines braunen Niederschlags von Mangansuperoxydkali.

$$\underset{\text{Alkohol}}{3\,(C_2H_5 \cdot OH)} + \underset{\text{Kaliumpermanganat}}{4\,KMnO_4} = \underset{\text{Mangansuperoxydkali}}{4\,(MnO_2 \cdot H_2O \cdot KOH)}$$
$$+ \underset{\text{Kaliumacetat}}{3\,(CH_3 \cdot COOK)} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

**Prüfung.** Man löse 0,5 g Kaliumpermanganat in 25 ccm Wasser und erhitze die Lösung mit 2 ccm Weingeist zum Sieden. Die Lösung wird wie oben angegeben (d) entfärbt. Man filtriere die Lösung, säure das farblose Filtrat mit Salpetersäure an und versetze es

a) mit Baryumnitratlösung; es darf nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Schwefelsäure würde eine weiße Fällung von Baryumsulfat geben;

b) mit Silbernitratlösung; es darf höchstens opalisierend getrübt werden. Salzsäure würde eine weiße Fällung von Silberchlorid erzeugen.

d) Man vermische 2 ccm des Filtrats mit 2 ccm Schwefelsäure, lasse erkalten und überschichte mit 1 ccm Ferrosulfatlösung; es darf sich zwischen beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone bilden. Salpetersäure würde einen Teil Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydieren und das dadurch entstandene Stickoxyd würde sich mit einem anderen Teil Ferrosulfat zu einer braunen Verbindung vereinigen.

Chemische Gleichung siehe bei Prüfung von Zincum oxydatum 3 e.

**Stöchiometrische Berechnung.**

Molekulargewicht des Mangansuperoxyds = 86,93.

Molekulargewicht des Kaliumpermanganats = 158,03.

Wieviel Kaliumpermanganat erhält man theoretisch von 90 g Mangansuperoxyd?

3 Moleküle Mangansuperoxyd geben 2 Moleküle Kaliumpermanganat.

$$\begin{array}{ccccc} 3\,MnO_2 & & 2\,KMnO_4 & & MnO_2 \\ 260{,}79 & : & 316{,}06 & = & 90 : x \end{array}$$
$$x = 109\text{ g } KMnO_4.$$

## Kalium sulfuratum.

*Schwefelleber. Hepar sulfuris. Kalischwefelleber. Es besteht im wesentlichen aus Kaliumtrisulfat und Kaliumthiosulfat.*

**Darstellung.** 50 g Schwefel mische man mit 100 g Pottasche, bringe das Gemisch in ein geräumiges, eisernes, nicht emailliertes



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0171-6 DFG

Gefäß, das nur zur Hälfte damit angefüllt sein darf und erhitze dasselbe in einem Windofen nicht zu stark, nachdem man einen Deckel auf das Gefäß gesetzt hat. Die Masse soll beim Erhitzen nicht dünnflüssig, sondern nur zähflüssig werden. Das Erhitzen setze man unter bisweiligem Umrühren mit einem eisernen Spatel, solange fort, bis sich keine Kohlensäurebläschen mehr auf der geschmolzenen Masse zeigen, und eine herausgenommene Probe sich ohne Abscheidung von Schwefel in Wasser löst. Der Deckel ist nach dem Umrühren stets wieder sofort aufzusetzen, damit der sich entzündete Schwefel alsbald wieder verlöscht. Man gieße sodann den Inhalt des Gefäßes auf eine eiserne Platte oder auf Stein aus, zerschlage die erstarrte, noch heiße Masse in grobe Stücke und bringe sie sogleich in gut ausgetrocknete und wohl zu verschließende Gefäße.

**Vorgang.** Wird Pottasche (Kaliumkarbonat) mit Schwefel mäßig bis zur Austreibung der Kohlensäure erhitzt, so bildet sich Kaliumtrisulfid und Kaliumthiosulfat.

$$\underset{\text{Kalium-karbonat}}{3\,K_2CO_3} + \underset{\text{Schwefel}}{8\,S} = \underset{\text{Kalium-thiosulfat}}{K_2S_2O_3} + \underset{\text{Kalium-trisulfid}}{2\,K_2S_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{3\,CO_2}$$

Die Schwefelleber soll vorzüglich aus Kaliumtrisulfid und Kaliumthiosulfat bestehen. Erhitzt man zu stark, so daß die Masse dünnflüssig wird, so verwandelt sich das Kaliumthiosulfat in Kaliumpentasulfid und Kaliumsulfat.

$$\underset{\text{Kaliumthiosulfat}}{4\,K_2S_2O_3} = \underset{\text{Kalium-pentasulfid}}{K_2S_5} + \underset{\text{Kalium-sulfat}}{3\,K_2SO_4}$$

Das Kaliumpentasulfid zersetzt sich aber bei der hohen Temperatur in Kaliumtrisulfid und Schwefel, welch letzterer verbrennt.

$$\underset{\text{Kalium-pentasulfid}}{K_2S_5} = \underset{\text{Kalium-trisulfid}}{K_2S_3} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2}$$

**Aufbewahrung.** Die Schwefelleber muß in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, indem sie bei Zutritt von Luft unter Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure zerlegt wird. Es entweicht hierbei Schwefelwasserstoff, Schwefel wird frei unter Bildung von Kaliumkarbonat, Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat.

$$\underset{\text{Kalium-trisulfid}}{3\,K_2S_3} + \underset{\text{Kohlen-dioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauer-stoff}}{7\,O}$$

$$= \underset{\text{Kalium-karbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Kalium-thiosulfat}}{K_2S_2O_3} + \underset{\text{Kalium-sulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Schwefel}}{5\,S}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0172-2 DFG

**Eigenschaften.** Die Schwefelleber stellt leberbraune, später gelbgrüne Bruchstücke dar, welche schwach nach Schwefelwasserstoff riechen, an feuchter Luft zerfließen und sich in 2 Teilen Wasser zu einer fast klaren, gelbgrünen, nach Schwefelwasserstoff riechenden, Lackmuspapier bläuenden Flüssigkeit lösen.

**Prüfung.**

1. Man löse 5 g Schwefelleber in 10 g Wasser. Sie muß sich nahezu vollständig auflösen. Ein größerer Rückstand würde anzeigen, daß die Schwefelleber unter dem Einfluß der Luft eine Zersetzung erfahren. Siehe bei Aufbewahrung!

2. Man löse 1 g Schwefelleber in 19 g Wasser und erhitze die Lösung mit überschüssiger Essigsäure; es soll sich unter Abscheidung von Schwefel reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln.

Das Kaliumtrisulfid bildet nämlich mit der Essigsäure Kaliumacetat, Schwefelwasserstoff und Schwefel scheidet sich ab (a). Das Kaliumthiosulfat zerfällt mit der Essigsäure in Kaliumacetat, Schwefeldioxyd und Schwefel (b). Ein Teil des Schwefelwasserstoffs zerlegt sich mit dem Schwefeldioxyd in Schwefel und Wasser (c).

a) $$\underset{\text{Schwefeltrioxyd}}{K_2S_3} + \underset{\text{Essigsäure}}{2\,C_2H_4O_2} = \underset{\text{Kaliumacetat}}{2\,C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2}$$

b) $$\underset{\text{Kaliumthiosulfat}}{2\,K_2S_2O_3} + \underset{\text{Essigsäure}}{4\,C_2H_4O_2} = \underset{\text{Kaliumacetat}}{4\,C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2}$$

c) $$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2\,SO_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{4\,H_2S} = \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} + \underset{\text{Schwefel}}{3\,S_2}$$

3. Man filtriere von obiger Flüssigkeit (No. 2) den Schwefel ab und versetze das Filtrat nach dem Erkalten mit Weinsäurelösung. Es entsteht ein weißer, kristallinischer Niederschlag von saurem Kaliumtartrat.

$$\underset{\text{Kaliumacetat}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} = \underset{\text{Saures Kaliumtartrat}}{C_4H_5KO_6} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}$$

## Kalium tartaricum.

*Kaliumtartrat.*

$$C_4H_4K_2O_6 \cdot {}^1/_2H_2O = \begin{matrix} CH(OH) \cdot COOK \\ | \\ CH(OH) \cdot COOK \end{matrix} \cdot {}^1/_2H_2O$$

Molekulargewicht = 235,24.

**Darstellung.** In einer Porzellanschale löse man 60 g Kaliumbikarbonat in 200 g Wasser in der Wärme auf, erhitze die Lösung bis



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0173-8 DFG

nahe zum Sieden und füge dann in kleinen Portionen etwa 112 g kalkfreien Weinstein hinzu oder so viel, daß die Flüssigkeit nur mehr schwach alkalisch reagiert. Ist dieses der Fall, so filtriere man die Flüssigkeit und dampfe das Filtrat in einer Porzellanschale in Wasser- oder schwach erhitztem Sandbade so weit ein, bis sich am Rande kristallinische Abscheidungen zeigen. Man stelle nun 3 bis 4 Tage an einem kühlen Orte, sammle dann die ausgeschiedenen Kristalle auf einem Trichter und lasse gut abtropfen. Der Mutterlauge dampfe man auf dem Dampfbade auf etwa $\frac{1}{3}$ ihres Volumens ein und stelle wiederum zur Kristallisation bei Seite. Die vereinigten Kristalle trockne man bei geringer Wärme.

Um aus der Mutterlauge, aus der sich nur mehr gefärbte Kristalle ausscheiden, den Weinstein wieder zu gewinnen, verdünne man sie mit Wasser, filtriere und setze dem Filtrate solange verdünnte Salzsäure zu, als sich Weinstein abscheidet, den man auf einem Filter auswäscht und trocknet.

**Vorgang.** Die Weinsäure, $C_4H_6O_6$, bildet zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale und saure. Bei ersteren sind 2 Atome Wasserstoff durch Metall vertreten, bei letzteren nur 1 Atom. Der Weinstein ist saures Kaliumtartrat. Wird eine Lösung von Kaliumbikarbonat durch Weinstein gesättigt, so wird das zweite durch Metall vertretbare Atom Wasserstoff durch Kalium vertreten und es entsteht neutrales Kaliumtartrat unter Entweichen von Kohlendioxyd.

$$\underset{\substack{\text{Saures}\\\text{Kaliumtartrat}\\2\,.\,188{,}14}}{2\,(C_4H_5KO_6)} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{bikarbonat}\\2\,.\,100{,}11}}{2\,KHCO_3} = \underset{\substack{\text{Kaliumtartrat}\\2\,.\,235{,}24}}{2\,(C_4H_4K_2O_6 \cdot \tfrac{1}{2}\,H_2O)} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\\text{dioxyd}}}{2\,CO_2}$$

Wird die letzte Mutterlauge mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich saures Kaliumtartrat aus und Kaliumchlorid geht in Lösung.

$$\underset{\text{Kaliumtartrat}}{C_4H_4K_2O_6} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}}}{HCl} = \underset{\substack{\text{Saures}\\\text{Kaliumtartrat}}}{C_4H_5KO_6} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{chlorid}}}{KCl}$$

**Aufbewahrung.** Da das Kaliumtartrat aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, ohne aber zu zerfließen, so muß dasselbe in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Kaliumtartrat stellt farblose, durchscheinende, luftbeständige Kristalle oder ein kristallinisches Pulver dar, das beim Erhitzen verkohlt unter Entwicklung von Karamelgeruch und Hinterlassung eines Rückstandes von Kaliumkarbonat, der befeuchtetes Lackmuspapier bläut und beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme violett färbt (Kaliumflamme). Es löst sich in 0,7 Teilen Wasser; in Weingeist ist es nur wenig löslich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0174-4 DFG

**Prüfung.**

1. Man löse 1 g Kaliumtartrat in 10 ccm Wasser und schüttle die Lösung mit 5 ccm verdünnter Essigsäure. Es scheidet sich ein weißer, kristallinischer Niederschlag von saurem Kaliumtartrat aus und Kaliumacetat geht in Lösung.

$$\underset{\text{Kaliumtartrat}}{C_4H_4K_2O_6} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} = \underset{\text{Saures Kaliumtartrat}}{C_4H_5KO_6} + \underset{\text{Kaliumacetat}}{C_2H_3KO_2}$$

Man gieße die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab, verdünne sie mit der gleichen Menge Wasser und setze 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung zu; es darf innerhalb 1 Minute keine Veränderung entstehen. Ist Calciumtartrat zugegen, so entsteht eine weiße Fällung von Calciumoxalat.

$$\underset{\text{Calciumtartrat}}{C_4H_4CaO_6} + \underset{\text{Ammoniumoxalat}}{(NH_4)_2C_2O_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$
$$= \underset{\text{Calciumoxalat}}{CaC_2O_4 \cdot H_2O} + \underset{\text{Ammoniumtartrat}}{C_4H_4(NH_4)_2O_6}$$

2. Man löse 3 g Kaliumtartrat in 57 g Wasser. Die Lösung darf Lackmuspapier nicht bläuen; es würde dieses Kaliumkarbonat anzeigen. Man versetze die Lösung:

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen; Schwermetallsalze würden eine dunkle Fällung von Metallsulfid erzeugen.

b) Man säure die Lösung mit Salpetersäure an, wobei sich saures Kaliumtartrat ausscheidet. Die von dem Niederschlage abgegossene Flüssigkeit versetze man

α) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung entstehen; Schwefelsäure würde eine weiße Fällung von Baryumsulfat erzeugen;

β) mit Silbernitratlösung, sie darf höchstens opalisierend getrübt werden; Salzsäure würde eine weiße Fällung von Silberchlorid hervorbringen.

c) Man versetze 20 ccm der Lösung mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; es darf nicht sofort Bläuung entstehen. Ein blauer Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau) würde Eisensalze erzeugen.

$$2\,[\underset{\text{Ferritartrat}}{Fe_2(C_4H_4O_6)_3}] + \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{3\,K_4FeCy_6} = \underset{\text{Ferriferrocyanid}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\text{Kaliumtartrat}}{6\,C_4H_4K_2O_6}$$

3. Man erwärme einige zerriebene Kristalle von Kaliumtartrat mit Natronlauge; es darf sich kein Ammoniak entwickeln. Bei Gegenwart von Ammoniumverbindungen wie Kalium-Ammoniumtartrat wird Ammoniak frei.

$$\underset{\text{Kalium-Ammonium-tartrat}}{C_4H_4K(NH_4)O_6} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{NaOH} = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Kalium-Natrium-tartrat}}{C_4H_4KNaO_6} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0175-0 DFG

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Kaliumbikarbonats = 100,11.

Molekulargewicht des sauren Kaliumtartrats = 188,14.

Molekulargewicht des Kaliumtartrats = 235,24.

**1.** Wieviel saures Kaliumtartrat braucht man zur Sättigung von 60 g Kaliumbikarbonat?

1 Molekül Kaliumbikarbonat braucht 1 Molekül saures Kaliumtartrat zur Sättigung.

$$\begin{array}{ccccc} KHCO_3 & & C_4H_5KO_6 & & KHCO_3 \\ 100{,}11 & : & 188{,}14 & = & 60 : x \end{array}$$

$$x = 112{,}7 \text{ g } C_4H_5KO_6.$$

**2.** Wieviel Kaliumtartrat erhält man theoretisch von 112 g saurem Kaliumtartrat?

1 Molekül saures Kaliumtartrat entspricht 1 Molekül Kaliumtartrat.

$$\begin{array}{ccccc} C_4H_5KO_6 & & C_4H_4K_2O_6 \cdot \tfrac{1}{2} H_2O & & C_4H_5KO_6 \\ 188{,}14 & : & 235{,}24 & = & 112 : x \end{array}$$

$$x = 140 \text{ g } C_4H_4K_2O_6 \cdot \tfrac{1}{2} H_2O.$$

## Liquor Aluminii acetici.

*Aluminiumacetatlösung. Essigsaure Tonerdelösung. Eine Lösung von basischem Aluminiumacetat von der Zusammensetzung:*

$$\mathbf{Al(C_2H_3O_2)_2 \cdot OH.}$$

Molekulargewicht = 162,2.

**Darstellung.** 100 g Aluminiumsulfat löse man in etwa 270 g Wasser ohne Anwendung von Wärme, filtriere die Lösung und bringe sie mit Wasser auf das spezifische Gewicht von 1,152. In die klare Lösung trage man 46 g Calciumkarbonat, das mit 60 g Wasser angerieben wurde, allmählich unter beständigem Umrühren ein und setze die Mischung dann 120 g verdünnte Essigsäure zu. Die Mischung lasse man unter wiederholtem Umrühren solange stehen, bis sich keine Gasentwicklung mehr bemerkbar macht, worauf man den Niederschlag ohne Auswaschen von der Flüssigkeit abseiht, diese filtriert und mit Wasser auf das spezifische Gewicht von 1,044 bis 1,048 bringt.

**Vorgang.** Kommt Essigsäure und Calciumkarbonat im vorgeschriebenen Verhältnis zusammen, so vermag erstere nur $^2/_3$ des Calciumkarbonats in Calciumacetat zu verwandeln, wobei Kohlendioxyd entweicht (a). Das Calciumacetat setzt sich mit $^2/_3$ des Aluminiumsulfats um in unlösliches Calciumsulfat und lösliches Aluminiumacetat (b). Das letzte Drittel Aluminiumsulfat wird

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0176-6 DFG

durch das unzersetzte Drittel Calciumkarbonat in Calciumsulfat und Aluminiumhydroxyd umgesetzt unter Entweichen von Kohlendioxyd (c). Das Aluminiumacetat und Aluminiumhydroxyd verbinden sich zu löslichem $^2/_3$ basisch Aluminiumacetat (d), welches im Liquor gelöst ist.

a) $$\underset{\text{Calciumkarbonat}}{9\,CaCO_3} + \underset{\text{Essigsäure}}{12\,C_2H_4O_2} = \underset{\text{Calciumacetat}}{3\,Ca(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{3\,CaCO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{6\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

b) $$\underset{\text{Calciumacetat}}{6\,Ca(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Aluminiumsulfat}}{3\,[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O]} = \underset{\text{Aluminiumacetat}}{2\,[Al_2(C_2H_3O_2)_6]} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{6\,CaSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{36\,H_2O} + \underset{\text{Aluminiumsulfat}}{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O}$$

c) $$\underset{\text{Aluminiumsulfat}}{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{3\,CaCO_3} = \underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{2\,Al(OH)_3} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{3\,CaSO_4} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{3\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{15\,H_2O}$$

d) $$\underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{2\,Al(OH)_3} + \underset{\text{Aluminiumacetat}}{2\,[Al_2(C_2H_3O_2)_6]} = \underset{{}^2/_3\text{ basisch Aluminiumacetat}}{6\,[Al(OH)(C_2H_3O_2)_2]}$$

Der chemische Vorgang läßt sich auch durch eine Gleichung veranschaulichen:

$$\underset{\substack{\text{Aluminiumsulfat}\\ 666{,}7}}{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Calciumkarbonat}\\ 3\,.\,100{,}09}}{3\,CaO_3} + \underset{\substack{\text{Essigsäure}\\ 4\,.\,60{,}03}}{4\,C_2H_4O_2} = \underset{\text{Calciumsulfat}}{3\,(CaSO_4 \cdot 2\,H_2O)} + \underset{\substack{{}^2/_3\text{ basisch Aluminiumacetat}\\ 2\,.\,162{,}2}}{2\,Al(OH)(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{3\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{13\,H_2O}$$

Bei der Darstellung des Liquors muß jede Erwärmung vermieden werden, welche zur Bildung von unlöslichem $^1/_3$ basisch Aluminiumacetat, $Al(OH)_2(C_2H_3O_2)$, Veranlassung gäbe.

**Aufbewahrung.** Der Liquor muß an einem kühlen Orte aufbewahrt werden, um die Bildung und Ausscheidung von $^1/_3$ basisch Aluminiumacetat möglichst zu vermeiden.

**Eigenschaften.** Der Liquor stellt eine klare, farblose Flüssigkeit dar, welche 1,044 bis 1,048 spezifisches Gewicht besitzt und einen Gehalt von 7,3 bis 8,3 % basischem Aluminiumacetat besitzt. Er rötet Lackmuspapier, riecht schwach nach Essigsäure und schmeckt süßlich zusammenziehend.

Werden 10 g des Liquors mit 0,2 g Kaliumsulfat im Wasserbade erhitzt, so findet ein Gerinnen der Flüssigkeit statt; nach dem Erkalten wird sie in kurzer Zeit wieder flüssig und klar.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0177-1 DFG

**Prüfung.**

**1.** Man vermische 1 ccm des Liquors mit 3 ccm Zinnchlorürlösung und lasse 1 Stunde lang stehen. Es darf keine dunklere Färbung entstehen. Es würde dieses Arsenverbindungen anzeigen.

$$\underset{\text{Arsenige Säure}}{2\,H_3AsO_3} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{3\,SnCl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl} = \underset{\text{Arsen}}{As_2} + \underset{\text{Zinnchlorid}}{3\,SnCl_4} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

**2.** Man mische 6 ccm des Liquors und 14 ccm Wasser und füge 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung zu. Es darf sofort keine Bläuung entstehen, was Eisensalze anzeigen würde.

$$\underset{\text{Ferriacetat}}{4\,Fe(C_2H_3O_2)_3} + \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{3\,K_4FeCy_6} = \underset{\text{Ferriferrocyanid}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\text{Kaliumacetat}}{12\,C_2H_3KO_2}$$

**3.** Nach Ansäuern des Liquors mit Salzsäure darf durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung entstehen. Bei Gegenwart von Blei- und Kupfersalzen würden sich dunkle Metallsulfide ausscheiden.

**4.** Man vermische 5 ccm des Liquors mit 10 ccm Weingeist; er darf sofort höchstens opalisierend getrübt werden. Ein Niederschlag würde $\frac{1}{3}$ basisch Aluminiumacetat oder Aluminiumsulfat, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat anzeigen.

**5.** Man verdünne 10 g des Liquors mit 100 ccm Wasser, erhitze zum Sieden, versetze mit 5 ccm Ammoniakflüssigkeit, filtriere, wasche den Niederschlag gut aus, trockne und glühe ihn bis zum konstanten Gewicht. Derselbe muß 0,23 bis 0,26 g betragen.

Ammoniak scheidet aus dem Liquor Aluminiumhydroxyd aus (a), welches sich nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen unter Wasserverlust in Aluminiumoxyd verwandelt (b).

a) $$\underset{\substack{\text{Basisches Aluminiumsulfat}\\ 2\,.\,162{,}2}}{2\,[Al(C_2H_3O_2)_2(OH)]} + \underset{\text{Ammoniak}}{4\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$
$$= \underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{2\,Al(OH)_3} + \underset{\text{Ammoniumacetat}}{4\,(NH_4)C_2H_3O_2}$$

b) $$\underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{2\,Al(OH)_3} = \underset{\substack{\text{Aluminiumoxyd}\\ 102{,}2}}{Al_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

2 Moleküle basisches Aluminiumacetat entsprechen 2 Moleküle Aluminiumhydroxyd und letztere entsprechen 1 Molekül Aluminiumoxyd.

10 g des Liquors sollen 0,73 bis 0,83 g basisches Aluminiumacetat enthalten. Letztere entsprechen:

$$2\,[Al(CO_2H_3O_2)_2(OH)] \quad Al_2O_3 \quad Al(C_2H_3O_2)_2(OH)$$
$$324{,}4 \quad : \quad 102{,}2 \quad = \quad 0{,}73 \text{ bis } 0{,}83 \quad : \quad x$$
$$x = 0{,}23 \text{ bis } 0{,}26 \text{ g } Al_2O_3.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0178-7 DFG

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Calciumkarbonats = 100,09.
Molekulargewicht der Essigsäure = 60,03.
Molekulargewicht des Aluminiumsulfats = 666,7.
Molekulargewicht des Aluminiumoxyds = 102,2.
Molekulargewicht des ⅔ basisch Aluminiumacetat = 162,2

1. Wieviel Calciumkarbonat und 30 proz. Essigsäure brauchen 100 g Aluminiumsulfat zur Bildung von ⅔ basisch Aluminiumacetat?

1 Molekül Aluminiumsulfat braucht 3 Moleküle Calciumkarbonat und 4 Moleküle Essigsäure:

$$\begin{array}{ccccc} Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O & & 3\,CaCO_3 & & Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O \\ 666{,}7 & : & 300{,}27 & = & 100 \quad : \quad x \end{array}$$

$$x = 45 \text{ g } CaCO_3.$$

$$\begin{array}{ccccc} Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O & & 4\,C_2H_4O_2 & & Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O \\ 666{,}7 & : & 240{,}12 & = & 100 \quad : \quad x \end{array}$$

$$x = 36 \text{ g } C_2H_4O_2.$$

Diese Menge Essigsäure entspricht 30 proz. Essigsäure:

$$\frac{36 \cdot 100}{30} = 120 \text{ g}.$$

2. Welches basisch essigsaures Salz des Aluminiums kann sich bilden, wenn zu 100 g Aluminiumsulfat 120 g 30 proz. Essigsäure verwendet wird?

1 Molekül Aluminiumsulfat braucht zur Bildung von neutralem Aluminiumacetat 6 Moleküle Essigsäure. 100 g Aluminiumsulfat brauchen:

$$\begin{array}{ccccc} Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O & & 6\,C_2H_4O_2 & & Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O \\ 666{,}7 & : & 360{,}18 & = & 100 \quad : \quad x \end{array}$$

$$x = 54 \text{ g } C_2H_4O_2.$$

Diese Menge Essigsäure entspricht 30 proz. Essigsäure:

$$\frac{54 \cdot 100}{30} = 180 \text{ g}.$$

Nachdem für 100 g Aluminiumsulfat nur 120 g 30 proz. Essigsäure verwendet wurde, so fehlen zur Bildung des neutralen Aluminiumacetats 180—120 = 60 g, d. i. ein Drittel Essigsäure. Es kann sich daher nur ⅔ basisch Aluminiumacetat bilden.

3. Wieviel Prozent ⅔ basisch Aluminiumacetat enthält der Liquor, wenn 10 g desselben 0,23 bis 0,26 g Aluminiumoxyd liefern?

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0179-5 DFG

100 g des Liquors geben 2,3 bis 2,6 g Aluminiumoxyd. 2 Moleküle Aluminiumoxyd entsprechen 2 Molekülen basischem Aluminiumacetat. 2,3 bis 2,6 g Aluminiumoxyd entsprechen:

$$\begin{array}{ccccccc} Al_2O_3 & & 2\,[Al(C_2H_3O_2)_2(OH)] & & Al_2O_3 & & \\ 102{,}2 & : & 324{,}4 & = & 2{,}3 \text{ bis } 2{,}6 & : & x \end{array}$$

$$x = 7{,}3 \text{ bis } 8{,}25 \text{ g } Al(C_2H_3O_2)_2(OH).$$

## Liquor Ammonii caustici.

*Ammoniakflüssigkeit. Salmiakgeist.*

Eine Lösung von 9,94 bis 10 Proz. Ammoniak ($NH_3$, Molekulargewicht 17,03) in Wasser.

**Darstellung.** Auf einen 2 Liter fassenden Kolben setze man einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, durch dessen eine Öffnung eine Weltersche Sicherheitsröhre, durch dessen andere eine rechtwinklig gebogene Glasröhre eingefügt ist. Letztere verbinde man mittels eines Kautschukschlauches mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre, welche in eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche eingepaßt ist und unter Wasser mündet. Aus der Waschflasche führe man eine Glasröhre in die Vorlage, in welcher sich 400 g Wasser befinden und welche gut abgekühlt werden kann. Die Glasröhre muß bis auf den Boden der Vorlage reichen. (Abbildung des Apparates siehe bei Acidum hydrochloricum. Die Glasröhre muß aber in diesem Falle bis nahe an den Boden der Vorlage reichen.) Ist der Apparat so vorbereitet, so überzeuge man sich, ob derselbe luftdicht schließt. Zu diesem Zwecke blase man in die Sicherheitsröhre, wodurch das Wasser in der Waschflasche und in der Vorlage in den Glasröhren emporsteigt, und verschließe sofort die Öffnung der Sicherheitsröhre mit der Hand. Das Wasser muß nun in den Glasröhren stehen bleiben und darf nicht zurücksinken.

Man übergieße nun in einer Schale 240 g Ätzkalk mit 80 g Wasser, wodurch der Ätzkalk zu einem staubigen Pulver zerfällt. Dieses mische man mit 200 g Ammoniumchlorid und bringe das Gemisch in den Kolben. Man füge etwa 400 g kaltes Wasser hinzu und rühre mit einem Holzstab gut um. Der Kolben darf kaum die Hälfte angefüllt sein. Man setze sodann den Kolben auf ein Sandbad, umgebe ihn über die Höhe des Inhalts mit Sand, verbinde ihn mit dem übrigen Teile des Apparats und erhitze anfangs gelinde, gegen das Ende der Operation stärker. Sollte der Inhalt des Kolbens schäumen, so gieße man etwas Wasser durch die Sicherheitsröhre. Wenn sich in der Waschflasche keine Bläschen mehr zeigen, so hebe man die Verbindung der beiden Glasröhren durch Lüften des Kautschukschlauches auf

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0180-6 DFG

und gieße in den Kolben warmes Wasser, damit der Inhalt des Kolbens beim Erkalten nicht zu einer Masse erstarrt und so ein Zerreißen des Kolbens veranlaßt. Das vorgeschlagene, mit Ammoniak gesättigte Wasser bringe man nach dem Erkalten mit Wasser auf das spezifische Gewicht von 0,959 bis 0,960.

**Vorgang.** Wird Ätzkalk (Calciumoxyd) mit Wasser übergossen, so entsteht unter starker Erwärmung Calciumhydroxyd.

$$\underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{oxyd}\\56{,}09}}{CaO} + \underset{\substack{\text{Wasser}}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{hydroxyd}\\74{,}1}}{Ca(OH)_2}$$

Wird Calciumhydroxyd mit Ammoniumchlorid und Wasser erwärmt, so wird Ammoniak frei und Calciumchlorid gebildet.

$$\underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{hydroxyd}\\74{,}1}}{Ca(OH)_2} + \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\\text{chlorid}\\2\,.\,53{,}5}}{2\,NH_4Cl} = \underset{\substack{\text{Ammoniak}\\2\,.\,17{,}03}}{2\,NH_3} + \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{chlorid}}}{CaCl_2} + \underset{\substack{\text{Wasser.}}}{2\,H_2O}$$

Das Ammoniak wird vom Wasser begierig absorbiert, wobei Erwärmung stattfindet.

Um die Ammoniakflüssigkeit auf das spezifische Gewicht von 0,960 = 10 % Ammoniak zu bringen, bestimmt man ihr spezifisches Gewicht und aus einer Tabelle den diesem entsprechenden Prozentgehalt an Ammoniak. Man multipliziert dann den Prozentgehalt mit der Menge des zu verdünnenden Liquors und dividiert das Produkt mit 10. Man erhält sodann das Gewicht, bis zu welchem der Liquor mit Wasser zu verdünnen ist, damit er 10 % Ammoniak enthält. Hat man z. B. 500 g Ammoniakflüssigkeit mit einem spezifischen Gewicht von 0,931, entsprechend 18 % Ammoniak, zu verdünnen, so sollte dieselbe $\frac{18 \cdot 500}{10} = 900$ g wiegen, damit sie 10 proz. ist. Dieselbe ist daher noch mit 400 g Wasser zu verdünnen.

**Aufbewahrung.** Da die Ammoniakflüssigkeit aus der Luft Kohlensäure anzieht und Korkstopfen durch sie zerstört werden, so ist dieselbe in gut verschlossenen, mit Glasstopfen versehenen Gläsern an einem kühlen Orte aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Die Ammoniakflüssigkeit stellt eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von durchdringend stechendem Geruche und stark alkalischer Reaktion dar. Sie bildet beim Annähern von Salzsäure dichte, weiße Nebel von Ammoniumchlorid, $NH_4Cl$. 100 Teile enthalten 9,94 bis 10 Teile Ammoniak Das spezifische Gewicht beträgt 0,959 bis 0,960.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0181-2 DFG

**Prüfung.**

**1.** Man mische 5 ccm des Liquors mit 20 ccm Kalkwasser; es darf nach einstündigem Stehen im verschlossenen Gefäße höchstens schwache Trübung entstehen. Kohlensäure oder Ammoniumkarbaminat erzeugt eine weiße Trübung von Calciumkarbonat.

$$\underset{\text{Ammonium-karbaminat}}{\left.\begin{matrix}NH_4O\\NH_2\end{matrix}\right\}CO} + \underset{\text{Calcium-hydroxyd}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Calcium-karbonat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

**2.** Man verdünne 20 ccm des Liquors mit 40 ccm Wasser und versetze je eine Probe

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; Eisen erzeugt eine dunkle Färbung oder Fällung, Zink eine weiße von Schwefelmetall;

b) mit Schwefelwasserstoffwasser nach Ansäuern mit Salzsäure; Arsen erzeugt eine gelbe, Blei, Kupfer eine dunkle Fällung von Schwefelmetall;

c) mit Ammoniumoxalatlösung; bei Gegenwart einer Calciumverbindung entsteht eine weiße Fällung von Calciumoxalat.

**3.** Man übersättige 30 ccm des Liquors schwach mit Salpetersäure, wobei Ammoniumnitrat entsteht.

Die Flüssigkeit muß farb- und geruchlos sein. Teerbestandteile färben die Flüssigkeit bräunlich und erzeugen einen brenzlichen Geruch.

Man versetze die Flüssigkeit

a) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung entstehen. Ammoniumsulfat erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

b) mit Silbernitratlösung; es darf nur schwach opalisierende Trübung entstehen. Ammoniumchlorid erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

c) Man verdampfe die Flüssigkeit zur Trockne. Es muß eine weiße Salzmasse zurückbleiben, die bei stärkerem Erhitzen ohne Rückstand flüchtig ist. Ist die Salzmasse rötlich oder dunkel gefärbt, so zeigt dieses Teerbestandteile an, hinterbleibt ein feuerbeständiger Rückstand, so sind anorganische Salze zugegen.

**4.** Man versetze 5 ccm Ammoniakflüssigkeit mit 30 ccm Normal-Salzsäure, füge einige Tropfen Dimethylaminoazobenzollösung hinzu und hierauf so viel Normal-Kalilauge, bis die Rosafärbung der Flüssigkeit verschwindet. Es müssen hierzu 1,8 bis 2 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein. Die Salzsäure bindet das Ammoniak, indem sich Ammoniumchlorid bildet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0182-8 DFG

$$\underset{\substack{\text{Ammoniak}\\17{,}03}}{NH_3} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}\\36{,}47}}{HCl} = \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\\text{chlorid}}}{NH_4Cl}$$

Die überschüssig zugesetzte Normal-Salzsäure wird durch Normal-Kalilauge zurücktitriert. Braucht man hierzu 1,8 bis 2 ccm Normal-Kalilauge, so wurden 30—1,8 bis 2 = 28,2 bis 28 ccm Normal-Salzsäure zur Neutralisation des Ammoniaks verwendet.

1 ccm Normal-Salzsäure enthält 0,03647 g Chlorwasserstoff.
1 ccm Normal-Salzsäure sättigt 0,01703 g Ammoniak.
28,2 bis 28 ccm Normal-Salzsäure sättigen 28,2 bis 28 mal 0,01703 = 0,4802 bis 0,4768 g Ammoniak.

Diese Menge Ammoniak soll in 5 ccm Ammoniakflüssigkeit enthalten sein, welche unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichts 5 × 0,959 bis 0,960 = 4,79 bis 4,8 g wiegen. In 100 g Ammoniakflüssigkeit sollen daher enthalten sein.

$$\frac{0{,}4802 \text{ bis } 0{,}4768 \cdot 100}{4{,}8 \text{ bis } 4{,}79} = 10 \text{ bis } 9{,}95 \text{ g Ammoniak.}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Calciumoxyds = 56,09.
Molekulargewicht des Ammoniumchlorids = 53,50.
Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,03.

1. Wieviel Ätzkalk ist zur Zersetzung von 200 g Ammoniumchlorid nötig?

2 Moleküle Ammoniumchlorid brauchen 1 Molekül Calciumhydroxyd, entsprechend 1 Molekül Calciumoxyd.

$$2\,NH_4Cl \quad CaO \quad NH_4Cl$$
$$107 : 56{,}09 = 200 : x$$
$$x = 104{,}8 \text{ g } CaO.$$

In der Praxis verwendet man weit mehr Calciumoxyd, um das Ammoniumchlorid leichter zu zersetzen und weil das Calciumoxyd meist nicht rein ist.

2. Wieviel 10 proz. Ammoniakflüssigkeit erhält man theoretisch von 200 g Ammoniumchlorid?

1 Molekül Ammoniumchlorid gibt 1 Molekül Ammoniak.

$$NH_4Cl \quad NH_3 \quad NH_4Cl$$
$$53{,}5 : 17{,}03 = 200 : x$$
$$x = 63{,}66 \text{ g Ammoniak.}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0183-4 DFG

Diese Menge Ammoniak entspricht 636,6 g 10proz. Ammoniakflüssigkeit. In der Praxis wird man aber eine weit geringere Menge Ammoniakflüssigkeit erhalten, weil sich ein Teil Ammoniak bei der Darstellung verflüchtigt.

## Liquor Ferri albuminati.

*Eisenalbuminatlösung.*

Gehalt an Eisen 0,4 Proz.

**Darstellung.** 2 Liter Wasser erhitze man nahezu zum Sieden, lasse es auf 50° abkühlen und mische mit 75 g frischen Eiereiweiß, das man zuvor durch ein Haarsieb gerieben. Man seihe die Mischung durch ein Haarsieb und füge 120 g dialysierte Eisenoxychloridlösung, die man zuvor mit 2000 g Wasser verdünnt und auf 50° erwärmt hat, in dünnem Strahl unter Umrühren hinzu. Um die Fällung zu beschleunigen, kann man eine Lösung von 4 g Natriumchlorid in 100 g Wasser zusetzen. Man lasse den Niederschlag absetzen, gieße die überstehende Flüssigkeit ab, mische den Niederschlag mit lauwarmem Wasser, lasse wieder absetzen, gieße die Flüssigkeit ab und wiederhole diese Operation so lange, bis das Waschwasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung höchstens noch schwach opalisierend getrübt wird. Ist dieses der Fall, so gieße man die Flüssigkeit ab, sammle den Niederschlag auf einem angefeuchteten, leinenen Seihetuch, lasse gut abtropfen und löse ihn in 3 g Natronlauge. Der klaren Lösung setze man eine Mischung aus 2 g aromatischer Tinktur, 100 Teilen Zimtwasser und 150 g Weingeist hinzu und zuletzt so viel Wasser, daß das Gesamtgewicht der Flüssigkeit 1000 g beträgt.

**Vorgang.** Wird Eiweißlösung mit einer verdünnten Eisenoxychloridlösung gemischt, so scheidet sich ein rostfarbener Niederschlag von Ferrialbuminat aus. Eine verdünnte Natriumchloridlösung befördert die Ausscheidung des Niederschlags. In der Flüssigkeit ist Salzsäure enthalten, die durch Auswaschen des Niederschlags mit Wasser entfernt wird. Das Eisenalbuminat ist in Natronlauge löslich, indem sich Natriumferrialbuminat, dessen Formel nicht bekannt ist, bildet.

**Eigenschaften.** Die Eisenalbuminatlösung ist eine rotbraune, klare, in auffallendem Lichte wenig trübe Flüssigkeit von ganz schwach alkalischer Reaktion. Das spezifische Gewicht ist 0,986 bis 0,990. Sie riecht und schmeckt schwach nach Zimt, hat aber kaum einen Eisengeschmack. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht eine starke, rotbraune Trübung, indem sich Eisenalbuminat aus-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0184-0 DFG

scheidet, beim Erwärmen entsteht eine klare, gelbe Flüssigkeit, indem sich Ferrichlorid bildet, und das Eiweiß scheidet sich in weißen Flocken aus. Schwefelwasserstoffwasser färbt die Eisenalbuminatlösung nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit sofort schwarz und fällt darnach einen schwarzen Niederschlag von Ferrosulfid.

Die Lösung darf sich weder beim Aufkochen noch beim Vermischen mit Weingeist trüben. Es würde dieses ungebundenes Eiweiß anzeigen.

Eine Mischung von 40 ccm Eisenalbuminatlösung mit 0,5 ccm Normal-Salzsäure muß ein farbloses Filtrat geben. Durch die Salzsäure wird das Alkali neutralisiert und infolgedessen alles Ferrialbuminat ausgefällt, so daß das Filtrat farblos erscheint. Enthält der Liquor mehr Alkali als durch die Normal-Salzsäure neutralisiert werden kann, so würde noch Ferrialbuminat in Lösung bleiben, und das Filtrat würde gefärbt erscheinen.

Wird eine Mischung von 2 ccm Eisenalbuminatlösung, 4 ccm Wasser und 1 ccm Salpetersäure erwärmt, so geht Ferrinitrat und Natriumnitrat in Lösung und das Eiweiß scheidet sich aus. Filtriert man letzteres ab, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung nur sehr schwach opalisierend getrübt werden, andernfalls wäre ein zu hoher Gehalt an Natriumchlorid zugegen.

Zur Bestimmung des Eisengehalts werden 20 g Eisenalbuminatlösung und 30 g verdünnte Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, bis der anfangs rotbraune Niederschlag eine weißliche Färbung zeigt. Es geht Ferrosulfat und Natriumsulfat in Lösung und Eiweiß scheidet sich aus. Nach dem Erkalten wird die Mischung mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und filtriert. 50 ccm des Filtrats werden mit halbprozentiger Kaliumpermanganatlösung zur schwachen, kurze Zeit bestehen bleibenden Rötung versetzt. Es wird dadurch das Ferrosulfat in Ferrisulfat umgewandelt.

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{10\,FeSO_4} + \underset{\text{Kalium-permanganat}}{8\,MnO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{8\,H_2SO_4}$$
$$= \underset{\text{Ferrisulfat}}{5\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Wasser.}}{8\,H_2O}$$

Nach der Entfärbung wird 1 g Kaliumjodid zugesetzt und 1 Stunde lang in verschlossenem Glase stehen gelassen. Das Ferrisulfat scheidet aus dem Kaliumjodid Jod aus unter Bildung von Ferrosulfat.

$$\underset{\substack{\text{Ferrisulfat}\\ \text{entspr. 2 Atome}\\ Fe = 2\,.\,55{,}85}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{jodid}}}{2\,KJ} = \underset{\text{Ferrosulfat}}{2\,FeSO_4} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\substack{\text{Jod}\\ 2\,.\,126{,}92.}}{J_2}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0185-5 DFG

Die Flüssigkeit wird nun mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur hellgelben Färbung, dann mit einigen Tropfen Stärkelösung und wiederum mit ersterer Lösung bis zur Entfärbung versetzt. Es müssen bis zu diesem Punkte 7 bis 7,2 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein. Es bildet sich hierbei Natriumjodid und Natriumtetrathionat.

$$\underset{\substack{\text{Jod}\\ 2\,.\,126{,}92}}{J_2} + \underset{\substack{\text{Natriumthiosulfat}\\ 2\,.\,248{,}22}}{2\,(Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O)} = \underset{\text{Natriumjodid}}{2\,NaJ} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{tetrathionat}}}{Na_2S_4O_6} + 10\,H_2O$$

1 Molekül Ferrisulfat, entsprechend 2 Atomen Eisen, setzt 2 Atome Jod in Freiheit. Es entspricht also 1 Atom Eisen 1 Atom Jod und letzteres wird von 1 Molekül Natriumthiosulfat gebunden.

1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung enthält 0,024822 g Natriumthiosulfat.

1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bindet 0,012692 g Jod, entsprechend 0,005585 g Eisen.

7 bis 7,2 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung entsprechen 7 bis 7,2 × 0,005585 = 0,0390 bis 0,0421 g Eisen.

Diese Menge Eisen soll in 10 g Eisenalbuminatlösung enthalten sein, was einem Prozentgehalt von 0,39 bis 0,42 g Eisen entspricht.

## Liquor Ferri oxychlorati dialysati.

*Dialysierte Eisenoxychloridlösung.*

Gehalt an Eisen 3,3 bis 3,6 Proz.

**Darstellung.** 200 g durch Eiswasser gekühlte Eisenchloridlösung versetze man unter stetigem Umrühren mit 132 g Ammoniakflüssigkeit in kleinen Anteilen in der Weise, daß der entstehende Niederschlag vor weiterem Zusatz von Ammoniakflüssigkeit stets wieder in Lösung gebracht ist. Ist alle Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, so rühre man so lange um, bis eine vollständig klare Lösung entstanden ist. Diese Lösung bringe man in einen Dialysator. Dieser Apparat besteht aus einem Glasgefäß, am besten einem Pulverglase, dessen Boden man mit einer Sprengkohle abgesprengt hat und dessen Hals dann mit einem Pergamentpapier dicht umbunden wird und aus einem größeren Zylinder, der mit Wasser gefüllt ist. In ersteres Glas bringt man die zu dialysierende Flüssigkeit und senkt dieses so weit in den mit Wasser gefüllten Zylinder, daß die Flüssigkeiten in beiden Gefäßen gleich hoch stehen. Nach einiger Zeit erneuert man das Wasser und läßt wiederum stehen, wiederholt dieses

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0186-1 DFG

so oft, bis das Wasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung sofort höchstens noch schwach opalisierend getrübt wird. Die in dem eingesenkten Glase befindliche Flüssigkeit bringe man sodann auf das spezifische Gewicht von 1,043 bis 1,047, indem man sie entweder mit Wasser versetzt oder in einem flachen Porzellan- oder Glasgefäß bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur eindampft.

**Vorgang.** Wird Eisenchloridlösung mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, so scheidet sich, wenn die Temperatur niedrig gehalten wird, Ferrihydroxyd von der Formel $Fe(OH)_3$ ab.

$$\underset{\substack{\text{Ferrichlorid}\\ \text{entspr. 1 Atom}\\ \text{Fe = 55,85}}}{FeCl_3} + \underset{\substack{\text{Ammoniak}\\ 3\,.\,17{,}03}}{3\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Ferrihydroxyd}}{Fe(OH)_3} + \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\ \text{chlorid}}}{3\,NH_4Cl}$$

Der Niederschlag löst sich beim Umrühren stets wieder auf, solange noch eine hinreichende Menge Eisenchlorid vorhanden, indem sich Eisenoxychlorid von wechselnder Zusammensetzung bildet.

$$[xFeCl_3 + yFe(OH)_3]$$

Die Dialyse bezweckt, der Eisenoxychloridlösung das Ammoniumchlorid zu entziehen, welch letzteres durch die vegetabilische Membrane in das außen befindliche Wasser hindurchgeht, während die Eisenoxychloridlösung in dem eingesenkten Glase zurückbleibt. Zugleich geht auch mehr oder weniger Wasser durch die Membrane zur Eisenlösung.

Das Eindampfen der Lösung darf bei nicht höherer Temperatur als 40° geschehen, andernfalls eine Ausscheidung stattfinden würde.

**Aufbewahrung.** Die Lösung muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden, indem dieses die Abscheidung eines Niederschlags veranlaßt.

**Eigenschaften.** Die Eisenoxychloridlösung stellt eine klare, tiefbraunrote Flüssigkeit dar, die Lackmuspapier schwach rötet, herbe, aber kaum eisenartig schmeckt. Mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure bildet sie sofort eine gelb- bis braunrote Gallerte

**Prüfung.**

1. Man versetze die Lösung mit Kaliumferrocyanidlösung; es darf nur eine schwarzbraune, gallertige Ausscheidung entstehen, jedoch kein blauer Niederschlag. Letzteres würde Eisenchlorid anzeigen.

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{4\,FeCl_3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{ferrocyanid}}}{3\,K_4FeCy_6} = \underset{\text{Ferriferrocyanid}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{chlorid}}}{12\,KCl}$$



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0187-7 DFG

2. Man erhitze 20 ccm der Lösung mit Natronlauge und halte angefeuchtetes rotes Lackmuspapier in die Dämpfe. Enthält die Lösung Ammoniumchlorid, so entwickelt sich Ammoniak, das das Lackmuspapier bläut.

$$\underset{\text{Ammonium-chlorid}}{NH_4Cl} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{NaOH} = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

3. Man versetze 20 ccm der Lösung mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit; es scheidet sich Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$, aus. Das Filtrat muß farblos sein. Eine blaue Farbe des Filtrats würde Kupfer anzeigen, indem Kupferoxyd-Ammoniak in Lösung geht. Wird das Filtrat eingedampft, so muß sich der Rückstand beim Glühen vollständig verflüchtigen, andernfalls Kalium-, Natrium-, Calcium- oder Magnesiumsalze zugegen wären.

4. Werden 5 ccm der Lösung mit 15 ccm Salpetersäure bis zur Klärung gekocht, so ist Ferrinitrat und Ferrichlorid in Lösung. Versetzt man die Mischung mit 4,5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung, so wird alles Chlor als Silberchlorid gefällt, und das Filtrat darf auf weiteren Zusatz von Silbernitratlösung nicht verändert werden, andernfalls ein zu hoher Chlorgehalt vorhanden wäre.

5. Zur Bestimmung des Eisengehalts erwärme man 10 ccm der Eisenlösung in einem 100 ccm fassenden Meßkolben mit 10 ccm Salzsäure, bis eine klare, hellgelbe Lösung entstanden ist. Es geht Ferrichlorid in Lösung.

$$\underset{\text{Eisenoxychlorid}}{[xFeCl_3 + yFe(OH)_3]} + 6\,HCl = \underset{\text{Ferrichlorid}}{FeCl_3} + xH_2O$$

Nach dem Erkalten versetze man die Lösung mit 2 g Kaliumjodid und lasse in dem verschlossenen Meßkolben 1 Stunde lang stehen. Das Ferrichlorid scheidet aus dem Kaliumjodid Jod aus unter Bildung von Ferrochlorid.

$$\underset{\substack{\text{Ferri-chlorid}\\ \text{entspr. 1 Atom}\\ Fe = 55{,}85}}{FeCl_3} + \underset{\text{Kalium-jodid}}{KJ} = \underset{\text{Kalium-chlorid}}{KCl} + \underset{\text{Ferro-chlorid}}{FeCl_2} + \underset{\text{Jod 126,92.}}{J}$$

Hierauf wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 20 ccm dieser Lösung versetze man mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur hellgelben Färbung, dann mit einigen Tropfen Stärkelösung und wiederum mit ersterer Lösung bis zur Entfärbung. Man muß bis zu diesem Punkte 12,5 bis 13,5 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung gebrauchen. Es bildet sich hierbei Natriumjodid und Natriumtetrathionat. (Formel siehe bei Liquor Ferri albuminati S. 176.)

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0188-3 DFG

1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,005585 g Eisen (siehe bei Liquor Ferri albuminati S 176).

12,5 bis 13,5 Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung entsprechen 12,5 bis 13,5 × 0,005585 = 0,0681 bis 0,0753 g Eisen.

Diese Menge Eisen sollen in 2 ccm der Eisenlösung enthalten sein, welche unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichts 2 × 1,043 bis 1,047 = 2,086 bis 2,054 g wiegen. In 100 g der Lösung sind daher enthalten:

$$\frac{0{,}0681 \text{ bis } 0{,}0753 \cdot 100}{2{,}086 \text{ bis } 2{,}054} = 3{,}26 \text{ bis } 3{,}6 \text{ g Eisen.}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,03.

Atomgewicht des Eisens = 55,85.

Wieviel 10 proz. Ammoniakflüssigkeit braucht man zur vollständigen Fällung von 200 g Eisenchloridlösung?

200 g Eisenchloridlösung enthält 20 g Eisen, 1 Molekül Eisenchlorid, entsprechend 1 Atom Eisen, braucht 3 Moleküle Ammoniak zur Fällung.

$$\begin{array}{ccccccc} Fe & & 3\,NH_3 & & Fe & & \\ 55{,}85 & : & 51{,}09 & = & 20 & : & x \end{array}$$

$$x = 18{,}29 \text{ g } NH_3.$$

Diese Menge Ammoniak entspricht 182,9 g 10 proz. Ammoniakflüssigkeit. Es wurden aber zur Fällung nur 132 g Ammoniakflüssigkeit, somit 20 g weniger verwendet, um das gebildete Eisenhydroxyd durch das noch ungefällte Eisenchlorid als Eisenoxychlorid in Lösung zu bringen.

## Liquor Ferri sesquichlorati.

*Eisenchloridlösung. Ferrichloridlösung.*

**$FeCl_3 + xaq$.**

**Darstellung.** 50 g dünnen Eisendraht reibe man mit Fließpapier ab, um anhängendes Fett zu entfernen, zerschneide ihn in kleine Stücke, bringe sie unter Vermeidung eines Verlustes in einen geräumigen Kolben, auf welchen man einen Glastrichter aufsetzt, übergieße sie mit 200 g Salzsäure und erwärme im Wasserbade, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Die Operation ist im Freien vorzunehmen, da das sich entwickelnde Wasserstoffgas sehr übelriechend und meist auch giftig ist. Wenn sich keine Gasbläschen mehr entwickeln, filtriere man die warme



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0189-1 DFG

Lösung durch ein gewogenes Filter, das man zuvor mit Wasser angefeuchtet hat. Man bringe auch alles ungelöste Eisen auf das Filter, wasche es mit warmem Wasser mittels einer Spritzflasche gut ab, trockne Filter samt den Inhalt und wiege es. Man erfährt auf diese Weise das Gewicht des nicht gelösten Eisens, und wenn man von 50 g in Abzug bringt, das Gewicht des Eisens, welches von der Salzsäure gelöst wurde.

Auf je 100 Teile aufgelösten Eisens füge man 260 Teile Salzsäure und 135 Teile Salpetersäure zur Eisenlösung zu. Haben sich z. B. von den 50 g Eisen 35 g aufgelöst, so müssen $\frac{260 \cdot 35}{100}$ = 93 g Salzsäure und $\frac{135 \cdot 35}{100}$ = 47,25 Salpetersäure zugesetzt werden. Man erhitze dann den Kolben, der nicht ganz bis zur Hälfte seines Raumes mit der Flüssigkeit angefüllt sein darf, mit aufgesetztem Trichter im Wasserbade so lange, bis die Flüssigkeit eine rötlichbraune Farbe angenommen hat und bis ein herausgenommener Tropfen nach dem Verdünnen mit Wasser durch Kaliumferricyanidlösung nicht mehr sofort gebläut wird, und dadurch eine nur braune Färbung entsteht. Die Kristalle des Kaliumferricyanid sind vor der Lösung mit Wasser abzuspülen.

Die Flüssigkeit dampfe man sodann in einer gewogenen Porzellanschale im Wasserbade ab, bis das Gewicht des Rückstands auf je 100 g aufgelösten Eisens 483 Teile beträgt. Enthält z. B. die Flüssigkeit 35 g Eisen aufgelöst, so muß der Verdampfungsrückstand $\frac{483 \cdot 35}{100}$ = 169 g betragen. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, hierauf auf das frühere Gewicht eingedampft und dieses so oft wiederholt, bis eine erkaltete Mischung von 2 ccm der Flüssigkeit und 2 ccm Schwefelsäure beim Überschichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung zwischen beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone mehr zeigt. Ist dieses der Fall, so verdünne man die Flüssigkeit vor dem Erkalten mit Wasser, so daß ihr Gewicht das Zehnfache des darin gelösten Eisens beträgt. Haben sich z. B. 35 g Eisen aufgelöst, so muß das Gewicht der Eisenchloridlösung 350 g betragen.

**Vorgang.** Wird Eisen in Salzsäure gelöst, so bildet sich Ferrochlorid und Wasserstoff entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Eisen}\\55{,}85}}{Fe} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}\\2\,.\,36{,}47}}{2\,HCl} = \underset{\substack{\text{Ferro-}\\\text{chlorid}\\126{,}77}}{FeCl_2} + \underset{\substack{\text{Wasser-}\\\text{stoff}}}{H_2}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0190-4 DFG

Da das Eisen chemisch gebundenen Kohlenstoff sowie auch meist Spuren von Schwefel und Arsen enthält, so entweicht mit dem Wasserstoff auch übelriechender Kohlenwasserstoff sowie Schwefel- und Arsenwasserstoff. Damit sich die das Eisen verunreinigenden Metalle nicht ebenfalls auflösen, wird Eisen im Überschuß mit Salzsäure zusammengebracht.

Um das Ferrochlorid in Ferrichlorid zu verwandeln, setzt man der Ferrochloridlösung eine Mischung von Salzsäure und Salpetersäure zu. Die Salpetersäure oxydiert den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs zu Wasser und wird dadurch zu Stickoxyd, welches Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und als Stickstoffdioxyd in roten Dämpfen entweicht, während das Chlor des Chlorwasserstoffs an das Ferrochlorid tritt, damit Ferrichlorid bildend.

$$\underset{\substack{\text{Ferrochlorid}\\ 3\,.\,126{,}77}}{3\,FeCl_2} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\ \text{wasserstoff}\\ 3\,.\,36{,}47}}{3\,HCl} + \underset{\substack{\text{Salpeter-}\\ \text{säure}\\ 60{,}02}}{HNO_3} = \underset{\substack{\text{Ferrichlorid}\\ 3\,.\,162{,}23}}{3\,FeCl_3} + \underset{\substack{\text{Stick-}\\ \text{oxyd}}}{NO} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Die Ferrochloridlösung nimmt während des Erhitzens mit Salzsäure und Salpetersäure eine braune Färbung an, indem sich das Stickoxyd mit dem Ferrochlorid verbindet, welche Verbindung aber durch längeres Erhitzen wieder aufgehoben wird. Am Ende der Reaktion nimmt die Flüssigkeit eine rötlichbraune Farbe an.

Zur Prüfung der Ferrichloridlösung auf Ferrochlorid verdünne man einen Tropfen der Eisenlösung mit Wasser und setze Kaliumferricyanidlösung zu. Die Kristalle des Kaliumferricyanids sind vor ihrer Lösung mit Wasser abzuspülen, weil sie durch die Einwirkung des Tageslichtes an der Oberfläche oft zu Kaliumferrocyanid reduziert sind. Solange noch Ferrochlorid zugegen, entsteht mit Kaliumferricyanidlösung ein blauer Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbulls Blau).

$$\underset{\text{Ferrochlorid}}{3\,FeCl_2} + \underset{\text{Kaliumferricyanid}}{2\,[K_3(FeCy_6)]} = \underset{\text{Ferroferricyanid}}{Fe_3(FeCy_6)_2} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{chlorid}}}{6\,KCl}$$

Das mehrmalige Abdampfen der Eisenlösung auf ein bestimmtes Gewicht bezweckt, die überschüssige Salzsäure sowie Salpetersäure und salpetrige Säure zu verjagen.

Um die abgedampfte Flüssigkeit auf Salpetersäure oder salpetrige Säure zu untersuchen, schichte man auf die erkaltete Mischung von 2 ccm der Eisenlösung und 2 ccm Schwefelsäure 1 ccm Ferrosulfatlösung.

Bei Gegenwart von Salpetersäure oder salpetriger Säure entsteht zwischen beiden Flüssigkeiten eine braune Zone, indem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0191-0 DFG

diese einen Teil Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydieren und das dadurch gebildete Stickoxyd sich mit einem andern Teil Ferrosulfat zu einer braunen Verbindung vereinigt.

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{3\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{2\,FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{2\,HNO_2} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Beim mehrmaligen Abdampfen der Eisenlösung zerlegt sich eine kleine Menge Ferrichlorid, indem Chlorwasserstoff entweicht und Ferrihydroxyd gebildet wird, welches sich in der Ferrichloridlösung als Ferrioxychlorid auflöst.

**Aufbewahrung.** Die Ferrichloridlösung muß in vor Licht geschützten Gläsern aufbewahrt werden, weil das Tageslicht auf das Ferrichlorid reduzierend einwirkt und ein Teil desselben sich in Ferrochlorid und Chlor spaltet (a). Das Chlor wirkt weiter zerlegend auf das Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff und Freiwerden von Sauerstoff (b).

a) $$\underset{\text{Ferrichlorid}}{FeCl_3} = \underset{\text{Ferrochlorid}}{FeCl_2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl}$$

b) $$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

**Eigenschaften.** Die Ferrichloridlösung stellt eine klare, gelbbraune, stark zusammenziehend schmeckende Flüssigkeit von 1,280 bis 1,282 spezifischem Gewichte dar, welche in 100 Teilen 10 Teile Eisen enthält.

Verdünnt man 2 ccm der Ferrichloridlösung mit 18 ccm Wasser und versetzt je 10 ccm der Flüssigkeit

a) mit Silbernitratlösung, so erhält man eine weiße Fällung von Silberchlorid;

b) mit Kaliumferrocyanidlösung, so entsteht ein tief blauer Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau):

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{4\,FeCl_3} + \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{3\,[K_4(FeCy_6)]} = \underset{\text{Ferriferrocyanid}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{12\,KCl}$$

**Prüfung.**

**1.** Man breite einige Tropfen auf einer Glasplatte aus und halte einen mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstab darüber; es dürfen sich über der Flüssigkeit keine weiße Nebel bilden. Ist freie Salzsäure zugegen, so bilden sich Nebel von Ammoniumchlorid.

**2.** Man halte einen mit Jodzinkstärkelösung getränkten Papier-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0192-6 DFG

streifen über die Flüssigkeit. Enthält dieselbe freies Chlor, so macht dieses das Jod aus dem Zinkjodid frei und ersteres vereinigt sich mit der Stärke zur blauen Jodstärke.

**3.** Man erhitze 3 Tropfen der Ferrichloridlösung mit 10 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung langsam zum Sieden und lasse erkalten; es sollen sich beim Erkalten einige Flöckchen von Ferrihydroxyd abscheiden.

Das Natriumthiosulfat scheidet aus dem Ferrichlorid zunächst violettes Ferrithiosulfat ab (a), welches aber beim Erhitzen in farbloses Ferrothiosulfat und Ferrotetrathionat zerfällt (b). Die in der Flüssigkeit enthaltene geringe Menge Ferrioxychlorid wird aber durch das Natriumthiosulfat in der Weise zerlegt, daß nur das Ferrichlorid obige Zersetzung erleidet, während das Ferrihydroxyd sich in roten Flöckchen abscheidet (c),

a) $$\underset{\text{Ferrichlorid}}{2\,FeCl_3} + \underset{\text{Natrium-thiosulfat}}{3\,Na_2S_2O_3} = \underset{\text{Ferrithiosulfat}}{[Fe_2(S_2O_3)_3]} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{6\,NaCl}$$

b) $$\underset{\text{Ferrithiosulfat}}{[Fe_2(S_2O_3)_3]} = \underset{\text{Ferro-thiosulfat}}{FeS_2O_3} + \underset{\text{Ferro-tetrathionat}}{FeS_4O_6}$$

c) $$2\,[\underset{\text{Ferrioxychlorid}}{FeCl_3 + Fe(OH)_3}] + \underset{\text{Natriumthiosulfat}}{3\,Na_2S_2O_3}$$
$$= \underset{\text{Ferrithiosulfat}}{[Fe_2(S_2O_3)_3]} + \underset{\text{Ferrihydroxyd}}{2\,Fe(OH)_3} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{6\,NaCl}$$

Enthält das Präparat freie Salzsäure, so entsteht auf Zusatz von Natriumthiosulfatlösung eine milchige Trübung, indem das Natriumthiosulfat unter Entwickelung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel zerlegt wird.

$$\underset{\text{Natrium-thiosulfat}}{Na_2S_2O_3} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Natrium-chlorid}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Schwefel-dioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Schwe-fel}}{S} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

**4.** Man versetze 1 ccm Eisenchloridlösung mit 3 ccm Zinnchlorürlösung und lasse 1 Stunde lang stehen. Es darf keine dunklere Färbung eintreten.

Das Ferrichlorid wird durch Zinnchlorür zu Ferrochlorid reduziert, was man an dem Hellerwerden der Flüssigkeit erkennt (a). Ist Arsensäure zugegen, so wird diese durch das Zinnchlorür zu Arsen reduziert, das eine braune Färbung oder Abscheidung bewirkt (b).

a) $$\underset{\text{Ferri-chlorid}}{2\,FeCl_3} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} = \underset{\text{Ferrochlorid}}{2\,FeCl_2} + \underset{\text{Zinn-chlorid}}{SnCl_4}$$

b) $$\underset{\text{Arsensäure}}{2\,H_3AsO_4} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Arsen}}{As_2} + \underset{\text{Zinnchlorid}}{SnCl_4} + 4\,H_2O$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0193-2 DFG

**5.** Man versetze eine Mischung von 1 ccm Eisenchloridlösung, 10 ccm Wasser und 5 Tropfen Salzsäure mit Kaliumferricyanidlösung. Es darf keine blaue Färbung entstehen, andernfalls Ferrochlorid zugegen wäre und sich Ferroferricyanid (Turnbulls-Blau) bilden würde.

(Chemischer Vorgang siehe bei der Darstellung S. 181.)

**6.** Man mische 5 ccm Eisenchloridlösung und 20 ccm Wasser und versetze mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit. Es scheidet sich Ferrihydroxyd aus und Ammoniumchlorid ist in Lösung.

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{FeCl_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{3\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Ferrihydroxyd}}{Fe(OH)_3} + \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{3\,NH_4Cl}$$

Das Filtrat muß farblos sein. Bei Gegenwart von Kupfer erscheint es blau gefärbt, indem sich lösliches Kupferchlorid-Ammoniak, $CuCl_2 + 4\,NH_3$, bildet.

a) Man säure das Filtrat mit Essigsäure an und versetze

α) mit Baryumnitratlösung; bei Gegenwart von Schwefelsäure entsteht eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

β) mit Kaliumferrocyanidlösung; es darf keine Veränderung entstehen. Ist Zinkchlorid in der Lösung, so wird dieses durch die Ammoniakflüssigkeit gelöst, indem ein Additionsprodukt von Zinkchlorid und Ammoniak von wechselnder Zusammensetzung entsteht. Auf Zusatz von Kaliumferrocyanid entsteht ein weißer Niederschlag von Zinkferrocyanid.

$$\underset{\text{Zinkchlorid-Ammoniak}}{2\,(ZnCl_2 \cdot 4\,NH_3 \cdot H_2O)} + \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{K_4FeCy_6} + \underset{\text{Essigsäure}}{4\,C_2H_4O_2}$$

$$= \underset{\text{Zinkferrocyanid}}{Zn_2FeCy_6} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{4\,KCl} + \underset{\text{Ammoniumacetat}}{4\,C_2H_3(NH_4)O_2} + 2\,H_2O$$

Bei Gegenwart von Kupfer, das sich schon durch die blaue Farbe des Filtrats verrät, entsteht durch Kaliumferrocyanid ein rötlicher Niederschlag von Kupferferrocyanid, $Cu_2FeCy_6$.

b) Man mische 2 ccm des Filtrats mit 2 ccm Schwefelsäure, lasse erkalten und überschichte mit 1 ccm Ferrosulfatlösung. Bei Gegenwart von Salpetersäure oder salpetriger Säure bildet sich zwischen beiden Flüssigkeiten eine braune Zone.

Chemischer Vorgang siehe bei Darstellung S. 181.

c) Man verdampfe 5 ccm des Filtrats und glühe den Rückstand. In dem Filtrate darf nur Ammoniumchlorid enthalten sein, welches sich beim Glühen verflüchtigt. Ein Rückstand würde Alkali- oder Erdalkalisalze anzeigen.

**7.** Zur Eisengehaltsbestimmung verdünne man 5 g Eisenchloridlösung mit 100 ccm Wasser, 20 ccm dieser Mischung ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0194-8 DFG

setze man mit 2 ccm Salzsäure und 2 g Kaliumjodid und lasse 1 Stunde in einem verschlossenen Glase stehen. Das Ferrichlorid scheidet aus dem Kaliumjodid Jod aus unter Bildung von Ferrochlorid.

Chemische Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ferri oxychlorati Nr. 5.

Man versetze sodann zur Bindung des Jods mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur hellgelben Färbung, sodann mit einigen Tropfen Stärkelösung und wiederum mit ersterer Lösung bis zur Entfärbung.

Man muß bis zu diesem Punkte 18 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung brauchen. Eis bildet sich hierbei Natriumjodid und Natriumtetrathionat.

Formel siehe bei Liquor Ferri albuminati S. 176.

1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat entspricht 0,005585 g Eisen (siehe bei Liquor Ferri albuminati S. 176).

18 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat entsprechen 18 mal 0,005585 = 0,10053 g Eisen.

Diese Menge Eisen soll in 1 g Eisenchloridlösung enthalten sein, 100 g der letzteren enthalten also 10 g Eisen.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Eisens = 55,85.
Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,47.
Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,02.
Molekulargewicht des Ferrichlorids = 162,23.

1. Wieviel Eisen vermögen 200 g 25 proz. Salzsäure aufzulösen?

200 g 25 proz. Salzsäure enthalten 50 g Chlorwasserstoff.

2 Moleküle Chlorwasserstoff vermögen 1 Atom Eisen aufzulösen.

$$\begin{array}{ccccc} 2\,HCl & & Fe & & HCl \\ 72{,}94 & : & 55{,}85 & = & 50 : x \end{array}$$

$$x = 38{,}28 \text{ g Fe.}$$

Das Arzneibuch läßt einen Überschuß, nämlich 50 g Eisen auf 200 g Salzsäure, verwenden, um die das Eisen verunreinigenden Metalle nicht in Auflösung zu bringen.

2. Wieviel 25 proz. Salzsäure und 25 proz. Salpetersäure braucht man, um das aus 100 g Eisen gebildete Ferrochlorid in Ferrichlorid zu verwandeln?

3 Moleküle Ferrochlorid, entsprechend 3 Atome Eisen, bedürfen 3 Moleküle Chlorwasserstoff und 1 Molekül Salpetersäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0195-4 DFG

1 Atom Eisen entspricht daher 1 Molekül Chlorwasserstoff und 3 Atome Eisen entsprechen 1 Molekül Salpetersäure.

$$\begin{array}{ccccc} Fe & & HCl & & Fe \\ 55{,}85 & : & 36{,}47 & = & 100 : x \end{array}$$
$$x = 65{,}3 \text{ g } HCl.$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht $4 \times 65{,}3 = 261{,}2$ g 25 proz. Salzsäure.

$$\begin{array}{ccccc} 3\,Fe & & HNO_3 & & Fe \\ 167{,}55 & : & 63{,}02 & = & 100 : x \end{array}$$
$$x = 37{,}6 \text{ g } HNO_3.$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht $4 \times 37{,}6 = 150{,}4$ g 25 proz. Salpetersäure.

Das Arzneibuch läßt etwas weniger Salpetersäure hierzu verwenden, nämlich auf 100 Teile Eisen 135 Teile Salpetersäure. Es reicht diese Menge auch hin, weil ein kleiner Teil des Ferrochlorids durch den Sauerstoff der Luft mit Hilfe von Salzsäure in Ferrichlorid verwandelt wird, und auch das sich bildende Stickstoffdioxyd zur Bildung von Ferrichlorid beiträgt, indem es den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs oxydiert und das Chlor desselben an das Ferrochlorid tritt.

**3.** Wieviel Prozent Eisenchlorid enthält die Eisenchloridlösung?

Die Lösung soll das Zehnfache des aufgelösten Eisens betragen. 100 Teile Eisenchloridlösung enthalten daher 10 Teile Eisen.

1 Atom Eisen entspricht 1 Molekül Eisenchlorid.

$$\begin{array}{ccccc} Fe & & FeCl_3 & & Fe \\ 55{,}85 & : & 162{,}23 & = & 10 : x \end{array}$$
$$x = 29\ \% \text{ Eisenchlorid.}$$

## Liquor Kalii acetici.

*Liquor Terrae foliatae Tartari. Kaliumacetatlösung.*

$$\mathbf{C_2H_3KO_2 + xaq = CH_3 - CO \cdot OK + xaq.}$$

Molekulargewicht = 98,12.

**Darstellung.** In eine geräumige Porzellanschale bringe man 200 g verdünnte Essigsäure und trage in dieselbe nach und nach unter bisweiligem Umrühren 96 g zerriebenes Kaliumbikarbonat ein, indem man erst dann wieder eine neue Portion des letzteren zusetzt, wenn die stürmische Entwicklung der Kohlensäure nachgelassen hat. Ist alles Kaliumbikarbonat eingetragen, so erhitze man die Flüssigkeit zum Sieden und setze noch so viel

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0196-0 DFG

Kaliumbikarbonat (ca. 4 g) zu, bis die Flüssigkeit neutral oder nur mehr schwach sauer reagiert.

Zur Prüfung der Flüssigkeit auf ihre Reaktion verdünne man eine Probe zuerst mit der doppelten Menge Wasser und tauche dann blaues und rotes Lackmuspapier ein. Beide Farben sollen sich nicht verändern oder höchstens blaues Papier ganz schwach gerötet werden. Wird blaues Lackmuspapier stark gerötet, so muß man der Flüssigkeit noch etwas Kaliumbikarbonatlösung zusetzen, wird rotes Lackmuspapier gebläut, so ist noch etwas verdünnte Essigsäure zuzufügen.

Man kann die zur Neutralisation nötige Menge Kaliumbikarbonat auch auf die Weise bestimmen, daß man eine Probe der Flüssigkeit mit einem silbernen Löffel herausnimmt, dieselbe vollständig erkalten läßt und in dieselbe einen kleinen Kristall von Kaliumbikarbonat bringt. Solange noch eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäurebläschen um den Kristall stattfindet, muß der Flüssigkeit noch Kaliumbikarbonat zugesetzt werden. Wenn sich jedoch nur mehr sehr vereinzelte Bläschen um den Kristall zeigen, ist die Neutralisation nahezu vollendet und die Flüssigkeit wird nur mehr sehr schwach sauer reagieren. Ist dieses der Fall, so lasse man die Flüssigkeit erkalten und verdünne sie mit soviel Wasser, daß das spezifische Gewicht 1,176 bis 1,180 beträgt.

**Vorgang.** Wird Essigsäure mit Kaliumbikarbonat neutralisiert, so bildet sich Kaliumacetat und Kohlendioxyd entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Essigsäure}\\ 60{,}03}}{C_2H_4O_2} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\ \text{bikarbonat}\\ 100{,}11}}{KHCO_3} = \underset{\substack{\text{Kaliumacetat}\\ 98{,}12}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Das Erhitzen der Flüssigkeit zum Kochen bezweckt die Austreibung des Kohlendioxyds, welches blaues Lackmuspapier ebenfalls rötet. Auch das der Essigsäure oftmals anhängende Empyreuma wird verflüchtigt.

**Eigenschaften.** Die Kaliumacetatlösung stellt eine klare, farblose, neutrale oder kaum sauer reagierende Flüssigkeit dar, welche in 3 Teilen 1 Teil Kaliumacetet enthält.

Sie gibt auf Zusatz von Weinsäurelösung einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat.

$$\underset{\text{Kaliumacetat}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} = \underset{\substack{\text{Saures}\\ \text{Kaliumtartrat}}}{C_4H_5KO_6} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}$$

Auf Zusatz von Eisenchloridlösung färbt sich der Liquor tiefrot, indem Ferriacetat entsteht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0197-6 DFG

$$\underset{\text{Kaliumacetat}}{3\,C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Ferrichlorid}}{FeCl_3} = \underset{\text{Ferriacetat}}{Fe(C_2H_3O_2)_3} + \underset{\text{Kaliumchlorid.}}{3\,KCl}$$

**Prüfung.**

**1.** Man verdünne 10 ccm der Kaliumacetatlösung mit 40 ccm Wasser. Je 10 ccm der Flüssigkeit versetze man:

a) mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Eine dunkle Färbung oder Fällung würde Metalle, wie Kupfer, Blei, eine weiße Zink anzeigen, indem sich Metallsulfide ausscheiden;

b) mit Baryumnitratlösung nach Ansäuern mit Salpetersäure; es darf keine weiße Trübung oder Fällung entstehen. Enthält die Kaliumacetatlösung ein Sulfat, so scheidet sich weißes Baryumsulfat, enthält sie Kaliumkarbonat, so fällt weißes Baryumkarbonat heraus. Letzterer Niederschlag ist zum Unterschied von ersterem in Salzsäure löslich;

c) mit Silbernitratlösung; es darf höchstens opalisierende Trübung entstehen. Chloride erzeugen eine weiße Fällung von Silberchlorid.

**2.** Die Flüssigkeit soll frei von brenzlichem Geruch sein (Teerbestandteile).

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht der Essigsäure = 60,03.
Molekulargewicht des Kaliumbikarbonats = 100,11.
Molekulargewicht des Kaliumacetats = 98,12.

**1.** Wieviel Kaliumbikarbonat braucht man zum Neutralisieren von 200 g 30 proz. Essigsäure?

200 g 30 proz. Essigsäure enthalten 60 g Essigsäure. 1 Molekül Kaliumbikarbonat sättigt 1 Molekül Essigsäure.

$$\begin{array}{ccccc} C_2H_4O_2 & & KHCO_3 & & C_2H_4O_2 \\ 60{,}03 & : & 100{,}11 & = & 60 : x \end{array}$$
$$x = 100{,}6\text{ g } KHCO_3.$$

**2.** Wieviel Kaliumacetatlösung erhält man von 200 g 30 proz. Essigsäure, wenn in 3 Teilen der Lösung 1 Teil Kaliumacetat enthalten ist?

200 g 30 proz. Essigsäure enthalten 60 g Essigsäure. 1 Molekül Essigsäure entspricht 1 Molekül Kaliumacetat.

$$\begin{array}{ccccc} C_2H_4O_2 & & C_2H_3KO_2 & & C_2H_4O_2 \\ 60{,}03 & : & 98{,}12 & = & 60 : x \end{array}$$
$$x = 98\text{ g } C_2H_3KO_2.$$

Diese Menge Kaliumacetat entspricht $3 \times 98 = 294$ g Kaliumacetatlösung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0198-2 DFG

## Liquor Kalii arsenicosi.

*Solutio arsenicalis Fowleri. Kaliumarsenitlösung. Fowlersche Lösung.*

**$KAsO_2 + xaq$.**

Molekulargewicht $As_2O_3$ = 197,92.

**Darstellung.** 1 g arsenige Säure koche man mit 1 g Kaliumbikarbonat und 2 g Wasser in einem Kölbchen bis zur völligen Lösung und füge 50 g Wasser hinzu und lasse erkalten. Hierauf setze man 3 g Lavendelspiritus und 12 g Weingeist hinzu und soviel Wasser, daß das Gesamtgewicht 100 g beträgt.

**Vorgang.** Wird arsenige Säure mit Kaliumbikarbonat und Wasser gekocht, so wird erstere als Kaliummetarsenit gelöst und Kohlendioxyd entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Arsenige}\\\text{Säure}\\197{,}92}}{As_2O_3} + \underset{\substack{\text{Kaliumbikarbonat}\\2\,.\,100{,}11}}{2\,KHCO_3} = \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{metarsenit}}}{2\,KAsO_2} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\\text{dioxyd}}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

**Eigenschaften.** Die Fowlersche Lösung stellt eine klare, farblose, Lackmuspapier bläuende Flüssigkeit dar.

Werden 5 ccm der Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, so entsteht auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser ein gelber Niederschlag von Arsentrisulfid.

$$\underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{metarsenit}}}{2\,KAsO_2} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}}}{2\,HCl} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{wasserstoff}}}{3\,H_2S} = \underset{\substack{\text{Arsen-}\\\text{trisulfid}}}{As_2S_3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{chlorid}}}{2\,KCl} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

**Prüfung.**

**1.** Man säure 5 ccm der Lösung mit etwa 15 Tropfen Salzsäure ein, wodurch keine gelbe Fällung oder Färbung entsteht.

Enthält die zur Auflösung benutzte Arsenigsäure Arsentrisulfid, so löst sich letzteres in der alkalischen Flüssigkeit als Kaliummetasulfarsenit und Kaliummetarsenit auf (a). Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich Arsentrisulfid (b) aus.

a) $$\underset{\substack{\text{Arsen-}\\\text{trisulfid}}}{2\,As_2S_3} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{2\,K_2CO_3} = \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{metasulfarsenit}}}{3\,KAsS_2} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{metarsenit}}}{KAsO_2} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\\text{dioxyd}}}{2\,CO_2}$$

b) $$\underset{\substack{\text{Kaliummeta-}\\\text{sulfarsenit}}}{3\,KAsS_2} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{metarsenit}}}{KAsO_2} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}}}{4\,HCl} = \underset{\substack{\text{Arsen-}\\\text{trisulfid}}}{2\,As_2S_3} + \underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{chlorid}}}{4\,KCl} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

**2.** Man neutralisiere 5 ccm der Lösung mit Salpetersäure und setze Silbernitratlösung zu. Es entsteht ein blaßgelber Niederschlag von Silberarsenit. Bei Gegenwart von Arsensäure entsteht ein rotbrauner Niederschlag von Silberarseniat.

$$\underset{\substack{\text{Kalium-}\\\text{arseniat}}}{K_3AsO_4} + \underset{\text{Silbernitrat}}{3\,AgNO_3} = \underset{\text{Silberarseniat}}{Ag_3AsO_4} + \underset{\text{Kaliumnitrat}}{3\,KNO_3}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0199-0 DFG

**3.** Man mische 5 g Fowlersche Lösung mit einer Lösung von 1 g Natriumbikarbonat und 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Stärkelösung und setze 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung hinzu. Es darf keine bleibende Blaufärbung entstehen, wohl aber, wenn man noch höchstens 0,1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung hinzufügt.

Die arsenige Säure wird durch das Jod in alkalischer Lösung in Arsensäure übergeführt. So lange noch arsenige Säure vorhanden, verschwindet die braune Farbe der Jodlösung beim Umrühren. Ist alles Arsen zu Arsensäure oxydiert, so wird der nächste Tropfen Jodlösung die Flüssigkeit blau färben, weil das Jod sich mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke vereinigt.

$$\underset{\substack{\text{arsenige}\\\text{Säure}\\197{,}92}}{As_2O_3} + \underset{\substack{\text{Jod}\\4\,.\,126{,}92}}{4\,J} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{bikarbonat}}}{4\,NaHCO_3} = \underset{\substack{\text{Arsensäure-}\\\text{anhydrid}}}{As_2O_5} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{jodid}}}{4\,NaJ} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\\text{dioxyd}}}{4\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

1 Molekül arsenige Säure braucht 4 Atome Jod zur Oxydation. 1 Atom Jod vermag $^1/_4$ Molekül Arsenigsäure $\left(\frac{197{,}92}{4} = 49{,}48\right.$ Gewichtsteile) zu oxydieren.

1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung enthält 0,012692 g Jod.

1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung oxydiert 0,004948 g arsenige Säure.

10 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung oxydieren 0,04948 g arsenige Säure.

10,1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung oxydieren $10{,}1 \times 0{,}04948 = 0{,}4997$ g arsenige Säure.

In 5 g der Fowlerschen Lösung müssen also zwischen 0,04948 und 0,04997 g arsenige Säure enthalten sein; 100 g der Lösung sollen $20 \times 0{,}04948$ bis $0{,}04997 = 0{,}9896$ bis 0,999 g arsenige Säure enthalten.

Würde auf Zusatz von 10 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung schon eine bleibende Bläuung entstehen, so wäre ein Teil arseniger Säure bereits in Arsensäure umgewandelt.

Würden mehr als 10,1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung zur Blaufärbung der Lösung erforderlich sein, so enthält die Lösung zuviel arsenige Säure.

**Aufbewahrung.** Die Fowlersche Lösung muß wegen ihrer Giftigkeit sehr vorsichtig aufbewahrt werden. Auch darf dieselbe nicht zu alt werden, indem die arsenige Säure in alkalischer Lösung sich allmählich in Arsensäure verwandelt. Da letztere

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0200-5 DFG

Jod nicht mehr entfärbt, so wird in diesem Falle beim Titrieren eine geringere Menge Jodlösung bis zur dauernden Blaufärbung nötig sein.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Kaliumbikarbonats = 100,11.
Molekulargewicht der arsenigen Säure = 197,92.

1. Wieviel Kaliumbikarbonat braucht man, um 1 g arsenige Säure als Kaliummetarsenit zu lösen?

1 Molekül arsenige Säure braucht 2 Moleküle Kaliumbikarbonat.

$$\begin{array}{ccccc} As_2O_3 & & 2\,KHCO_3 & & As_2O_3 \\ 197{,}92 & : & 200{,}22 & = & 1 \;:\; x \end{array}$$

$$x = 1{,}011 \text{ g } KHCO_3.$$

2. Wieviel ccm Zehntel-Normal-Jodlösung brauchen 5 g Fowlersche Lösung zur Oxydation, wenn diese 1 % arsenige Säure als Metarsenit gelöst enthält?

In 5 g Fowlerschen Lösung sind 0,05 g arsenige Säure enthalten.

1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung oxydiert 0,004948 g arsenige Säure (siehe oben).

$$\begin{array}{ccccc} As_2O_3 & & ccm & & As_2O_3 \\ 0{,}004948 & : & 1 & = & 0{,}05 \;:\; x \end{array}$$

$$x = 10{,}105 \text{ ccm Zehntel-Normal-Jodlösung.}$$

## Liquor Natri caustici.

*Natronlauge. Ätznatronlauge. Liquor Natri hydrici.*

**NaOH + xaq.**

Molekulargewicht NaOH = 40,01.

**Darstellung.** 400 g reines kristallisiertes Natriumkarbonat löse man in einem blanken, eisernen Kessel in 1600 g Wasser, bringe die Lösung zum Kochen und setze unter beständigem Umrühren einen Kalkbrei zu, den man erhalten hat, indem man 100 g frisch gebrannten Kalk mit 100 g Wasser übergießt und nachdem derselbe zu Pulver zerfallen, mit 400 g Wasser anrührt. Man koche so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis eine abfiltrierte, erkaltete Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure nicht mehr aufbraust, lasse sodann die Flüssigkeit in dem Kessel, den man gut zudeckt, absetzen, gieße die ziemlich klare Flüssigkeit in ein etwa 3 Liter fassendes Glas, verschließe dasselbe, rühre den im Kessel verbleibenden Rückstand

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0201-1 DFG

mit 1 Liter kochenden Wassers an, lasse wiederum absetzen und gieße die überstehende Flüssigkeit zu ersterer in das Glas ab, welches man gut verschlossen so lange beiseite stellt, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden. Diese ziehe man mittels eines Hebers ab, bringe sie in einen blanken, eisernen Kessel und dampfe sie über freiem Feuer möglichst rasch so weit ein, daß sie ein spezifisches Gewicht von 1,168 bis 1,172 besitzt. Es wird dieses der Fall sein, wenn die Natronlauge ca. 700 g wiegt.

**Vorgang.** Wird gebrannter Kalk, Calciumoxyd, mit Wasser zusammengebracht, so bildet sich unter starker Erhitzung Calciumhydroxyd.

$$\underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{oxyd}\\56{,}09}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{hydroxyd}}}{Ca(OH)_2}$$

Wird Calciumhydroxyd mit einer gehörig verdünnten Lösung von Natriumkarbonat gekocht, so scheidet sich Calciumkarbonat aus und Natriumhydroxyd ist in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Natriumkarbonat}\\286{,}16}}{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{hydroxyd}\\74{,}1}}{Ca(OH)_2} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{karbonat}}}{CaCO_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{hydroxyd}\\2\,.\,40{,}01}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Wasser}}{10\,H_2O}$$

Damit diese Umsetzung vor sich geht, muß die Lösung des Natriumkarbonats verdünnt sein, weil nur das in Lösung befindliche Calciumhydroxyd auf das Natriumkarbonat einwirkt und weil sich das gebildete Natriumhydroxyd in konzentrierter Lösung mit dem Calciumkarbonat wieder umsetzt in Natriumkarbonat und Calciumhydroxyd. Es muß deshalb beim Kochen der Lauge das verdampfte Wasser stets wieder ersetzt werden.

Solange noch Natriumkarbonat in der Lösung enthalten ist, wird eine abfiltrierte Probe mit Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung aufbrausen.

**Aufbewahrung.** Die Natronlauge muß vorsichtig in einem mit Glasstopfen versehenem Glase aufbewahrt werden, da sie Korkstopfen zerstört und dadurch braun gefärbt wird. Um die Glasstopfen am Einkitten zu verhindern, bestreicht man sie ganz wenig mit Paraffinsalbe. Da die Lauge an der Luft begierig Kohlensäure anzieht unter Bildung von Natriumkarbonat, so darf man dieselbe möglichst wenig der Luft aussetzen.

**Eigenschaften.** Die Natronlauge stellt eine klare, farblose, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit dar, welche ein spezifisches Gewicht von 1,168 bis 1,172 besitzt und in 100 Teilen annähernd 15 Teile Natriumhydroxyd enthält. Am Platindraht erhitzt färbt sie die Flamme gelb (Natriumflamme).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0202-7 DFG

**Prüfung.**

1. Man koche 5 g Natronlauge mit 20 g Kalkwasser, filtriere und gieße das Filtrat in überschüssige Salpetersäure; es darf kein Aufbrausen erfolgen.

Das Calciumhydroxyd des Kalkwassers setzt sich mit dem in der Natronlauge stets vorhandenen Natriumkarbonat in Calciumkarbonat und Natriumhydroxyd um. Ist mehr Natriumkarbonat vorhanden als das Calciumhydroxyd zu zersetzen vermag, so bleibt es in Lösung und das Filtrat wird mit Salpetersäure aufbrausen, indem Kohlendioxyd entweicht.

Formel siehe beim Vorgang.

2. Man verdünne 5 g Natronlauge mit 25 g Wasser und übersättige mit ca. 5 g Salpetersäure, wobei sich Natriumnitrat bildet Je 10 ccm dieser Lösung versetze man

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen. Eine dunkle Fällung würde Schwermetalle anzeigen, indem sich Metallsulfid ausscheidet;

b) mit Baryumnitratlösung; sie darf sofort nicht verändert werden. Natriumsulfat erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

c) mit Silbernitratlösung; es darf höchstens opalisierende Trübung entstehen; Natriumchlorid gibt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

3. Man übersättige 2 ccm Natronlauge mit ca. 4 ccm verdünnter Schwefelsäure, vermische 2 ccm dieser Flüssigkeit mit 2 ccm Schwefelsäure und überschichte nach dem Erkalten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung; es darf zwischen beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone entstehen.

Ist Natriumnitrat zugegen, so macht die Schwefelsäure die Salpetersäure frei; diese oxydiert einen Teil Ferrosulfat zu Ferrisulfat und wird dadurch zu Stickoxyd, welches sich mit einem andern Teil Ferrosulfat zu der braunen Verbindung $FeSO_4 + NO$ vereinigt.

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{3\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

4. Man übersättige 4 g Natronlauge mit ca. 5 g Salzsäure, wobei sich Natriumchlorid bildet, und setze überschüssige Ammoniakflüssigkeit zu. Es darf innerhalb 2 Stunden höchstens opalisierende Trübung entstehen. Eine stärkere, gelatinöse Trübung würde einen größeren Gehalt an Tonerde oder Kieselsäure anzeigen.

$$\underset{\text{Aluminiumchlorid}}{AlCl_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{3\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{Al(OH)_3} + \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{3\,NH_4Cl}$$



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0203-3 DFG

5. Zur Gehaltsbestimmung mische man 5 ccm Natronlauge mit 20 ccm Wasser, füge einige Tropfen Dimethylaminoazobenzollösung hinzu und dann so lange Normal-Salzsäure, bis deutliche Rotfärbung erfolgt. Es müssen bis zu diesem Punkte 21,6 bis 22,0 ccm Normal-Salzsäure gebraucht werden.

$$\underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{hydroxyd}\\40{,}01}}{NaOH} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}\\36{,}47}}{HCl} = \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{chlorid}}}{NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

1 Molekül Chlorwasserstoff sättigt 1 Molekül Natriumhydroxyd.
1 ccm Normal-Salzsäure enthält 0,03647 g Chlorwasserstoff.
1 ccm Normal-Salzsäure sättigt 0,04001 g Natriumhydroxyd.
21,6 bis 22 ccm Normal-Salzsäure sättigen 21,6 bis 22 mal 0,04001 = 8,642 bis 8,802 g Natriumhydroxyd.

Diese Menge soll in 5 ccm Natronlauge enthalten sein, welche unter Zugrundelegung ihres spezifischen Gewichts 5 × 1,168 bis 1,172 = 5,84 bis 5,86 g wiegen. In 100 g Natronlauge sind daher enthalten $\frac{8{,}642 \text{ bis } 8{,}802 \cdot 100}{5{,}84 \text{ bis } 5{,}86} = 14{,}8$ bis 15 g Natriumhydroxyd.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Calciumoxyds = 56,09.
Molekulargewicht des Calciumhydroxyds = 74,1.
Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,16.
Molekulargewicht des wasserfreien Natriumkarbonats = 106,0
Molekulargewicht des Natriumhydroxyds = 40,01.

1. Wieviel Calciumoxyd ist nötig, um 400 g Natriumkarbonat in Natriumhydroxyd zu verwandeln?

1 Molekül Calciumhydroxyd, entsprechend 1 Molekül Calciumoxyd zersetzt 1 Molekül Natriumkarbonat.

$$\underset{286{,}16}{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O} : \underset{56{,}09}{CaO} = \underset{400}{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O} : x$$

$$x = 78{,}4 \text{ g } CaO.$$

Da der gebrannte Kalk stets Verunreinigungen enthält, so muß etwas mehr Kalk in Anwendung kommen.

2. Wieviel 15 proz. Natronlauge erhält man von 400 g Natriumkarbonat?

1 Molekül Natriumkarbonat entspricht 2 Molekülen Natriumhydroxyd.

$$\underset{286{,}16}{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O} : \underset{80{,}02}{2\,NaOH} = \underset{400}{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O} : x$$

$$x = 111{,}8 \text{ g } NaOH.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0204-9 DFG

Diese Menge Natriumhydroxyd entspricht 15 proz. Natronlauge:

$$15 : 100 = 111{,}8 : x$$
$$x = 745{,}3 \text{ g}.$$

**3.** Wieviel Prozent wasserfreies Natriumkarbonat dürfen in der Natronlauge enthalten sein, wenn 5 g derselben 20 g Kalkwasser zur Fällung des Natriumkarbonats brauchen und das Kalkwasser 0,148 % Calciumhydroxyd enthält?

20 g Kalkwasser enthalten $\frac{0{,}148}{5} = 0{,}0296$ g Calciumhydroxyd.

1 Molekül Calciumhydroxyd entspricht 1 Molekül wasserfreiem Natriumkarbonat. Obige Menge Calciumhydroxyd entspricht:

$$\begin{array}{ccccc} Ca(OH)_2 & & Na_2CO_3 & & Ca(OH)_2 \\ 74{,}1 & : & 106 & = & 0{,}0296 \quad : \quad x \end{array}$$
$$x = 0{,}0423 \text{ g } Na_2CO_3.$$

In 100 g Natronlauge dürfen $\frac{20}{5} \times 0{,}0423 = 0{,}846$ g wasserfreies Natriumkarbonat enthalten sein.

## Liquor Natrii hypochlorosi.

*Natriumhypochloritflüssigkeit. Labarraque'sche Bleichflüssigkeit.*

**Darstellung.** 40 Teile 25 % wirksames Chlor enthaltenden Chlorkalk rühre man in einem Topfe mit 1000 Teilen Wasser zu einer gleichmäßigen Masse an und setze derselben unter Umrühren eine Lösung von 50 g kristallisiertem Natriumkarbonat in 900 Teilen Wasser zu. Man lasse die Flüssigkeit absetzen, so daß sie sich möglichst klärt, und filtriere sie.

**Vorgang.** Der Chlorkalk stellt ein Gemenge von Calciumhypochlorit, $Ca(ClO)_2$, Calciumchlorid, $CaCl_2$ und einer größeren oder geringeren Menge Calciumhydroxyd und Wasser dar. Wird der Chlorkalk mit Wasser angerührt, so geht Calciumhypochlorit und Calciumchlorid in Lösung. Versetzt man diese Lösung mit einer Lösung von Natriumkarbonat, so scheidet sich Calciumkarbonat aus und Natriumhypochlorit und Natriumchlorid geht in Lösung.

$$\underbrace{[Ca(ClO)_2 + CaCl_2]}_{\text{Chlorkalk}} + \underbrace{2\,Na_2CO_3}_{\text{Natriumkarbonat}} = \underbrace{2\,NaClO}_{\text{Natrium-hypochlorit}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natrium-chlorid}} + \underbrace{2\,CaCO_3}_{\text{Calcium-karbonat}}$$

**Eigenschaften.** Die Natriumhypochloritlösung stellt eine farblose, schwach nach Chlor riechende Flüssigkeit dar, welche



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0205-5 DFG

auf Pflanzenfarben bleichend wirkt, und deshalb als Fleckenwasser und zum Bleichen technisch Verwendung findet. Als fäulniswidriges Mittel findet es in der Medizin als Gurgelwasser, Verbandwasser schlecht heilender Wunden, zu Klystieren usw. Verwendung. Rotes Lackmuspapier bläut es zuerst, dann entfärbt es dasselbe. Versetzt man die Flüssigkeit mit einer verdünnten Säure, so wird Chlor frei.

$$\underset{\text{Natrium-hypochlorit}}{NaClO} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{NaCl} + \underset{\text{Schwefel-säure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Natrium-sulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Dieses freiwerdende Chlor wird mit dem Namen wirksames Chlor bezeichnet.

Verdampft man die Lösung des Natriumhypochlorits, so wird letzteres zersetzt, indem sich Natriumchlorat und Natriumchlorid bildet.

$$\underset{\text{Natrium-hypochlorit}}{3\,NaClO} = \underset{\text{Natrium-chlorat}}{NaClO_3} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{2\,NaCl}$$

**Aufbewahrung.** Die Flüssigkeit muß in Flaschen mit Glasstopfen an einem kühlen Orte, vor Licht geschützt aufbewahrt werden, da Korkstopfen von der Flüssigkeit zerstört werden und Wärme und Licht das Natriumhypochlorit in Natriumchlorat verwandeln.

**Prüfung.**

**1.** Man versetze die Flüssigkeit mit Natriumkarbonatlösung; es darf keine Trübung entstehen. Bei Gegenwart von Calciumsalzen würde eine weiße Fällung von Calciumkarbonat entstehen.

**2.** Um den Gehalt an wirksamen Chlor zu bestimmen, verdünne man 40 ccm der Flüssigkeit mit Wasser auf 100 ccm, messe 10 ccm der Mischung ab, setze eine Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser zu und säure mit 20 Tropfen Salzsäure an.

Die Salzsäure macht aus der Natriumhypochloritflüssigkeit Chlor frei, und letzteres aus dem Kaliumjodid eine äquivalente Menge Jod.

$$\underset{\text{Natrium-hypochlorit}}{NaClO} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{NaCl} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff}}{2\,HCl} = \underset{\text{Natrium-chlorid}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\substack{\text{Chlor}\\ 2\,.\,35{,}46}}{Cl_2} + \underset{\text{Kalium-jodid}}{2\,KJ} = \underset{\substack{\text{Jod}\\ 2\,.\,126{,}92.}}{J_2} + \underset{\text{Kalium-chlorid}}{2\,KCl}$$

Um das freigemachte Jod zu bestimmen, setze man solange Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden, dann einige Tropfen Stärkelösung als Indikator und wiederum von der Zehntel-Normallösung, bis Entfärbung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0206-1 DFG

stattgefunden hat. Das Jod wird unter Bildung von Natriumjodid und Natriumtetrathionat gebunden.

$$\underset{\substack{\text{Natriumthiosulfat}\\ 2\,.\,248{,}22}}{2\,(Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O)} + \underset{\substack{\text{Jod}\\ 2\,.\,126{,}92}}{J_2} = \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{jodid}}}{2\,NaJ} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{tetrathionat}}}{Na_2S_4O_6} + \underset{\text{Wasser}}{10\,H_2O}$$

1 Molekül Natriumthiosulfat bindet 1 Atom Jod und entspricht 1 Atom Chlor, da 1 Atom Chlor 1 Atom Jod aus dem Kaliumjodid frei macht.

Wenn die Flüssigkeit 0,5 % wirksames Chlor enthält, so wird man bis zur Entfärbung 5,7 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.

1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung enthält 0,024822 g Natriumthiosulfat.

1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bindet 0,012692 g Jod.

1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,003546 g Chlor.

5,7 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung entsprechen $5 \times 0{,}003546 = 0{,}0202$ g Chlor.

Diese Menge ist in 4 ccm der Flüssigkeit enthalten, in 100 ccm daher $25 \times 0{,}0202 = 0{,}505$ g Chlor.

Je mehr wirksames Chlor in der Natriumhypochloritflüssigkeit enthalten, desto größeren Wert besitzt sie.

## Liquor Plumbi subacetici.

*Plumbum subaceticum liquidum. Bleiessig.*

$$\mathbf{2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + Pb(OH)_2 + xa_q\,.}$$

**Darstellung.** 180 g kristallisiertes Bleiacetat zerreibe man in einem Porzellanmörser und vermische 60 g gesiebte Bleiglätte darunter. Diese Mischung bringe man in einen tarierten Kolben von 1 Liter Inhalt, füge 30 g destilliertes Wasser zu, verschließe den Kolben lose mit einem Stopfen und erwärme so lange im Wasserbade, bis die anfangs gelbliche Mischung gleichmäßig weiß oder rötlichweiß geworden ist. Ist dieses der Fall, so setze man 570 g heißes destilliertes Wasser zu und erhitze noch im Wasserbade, bis die Masse ganz oder bis auf einen kleinen Rückstand zu einer trüben Flüssigkeit gelöst ist. Man lasse dann erkalten, gieße die Flüssigkeit in eine Flasche, verschließe diese mit einem Kork und lasse 1 bis 2 Tage unter bisweiligem Umschütteln stehen. Die abgesetzte Flüssigkeit filtriere man und bedecke den Trichter während des Filtrierens mit einer Glasplatte, um die Flüssigkeit der Einwirkung der Luft möglichst zu entziehen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0207-7 DFG

**Vorgang.** Das neutrale Bleiacetat vermag sich mit Bleioxyd zu basischen Verbindungen zu vereinigen, wenn man eine Lösung des ersteren mit Bleioxyd digeriert oder kocht. Je nach den Mengenverhältnissen des Bleiacetats und Bleioxyds entsteht eine basische Verbindung von wechselnder Zusammensetzung. So entsteht nach obiger Vorschrift wesentlich eine Verbindung von $^2/_3$ basischem Bleiacetat.

$$2\,[\underset{\substack{\text{Bleiacetat}\\ 2\,.\,379{,}2}}{Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3\,H_2O}] + \underset{\substack{\text{Bleioxyd}\\ 223{,}1}}{PbO} = \underset{^2/_3\text{ basisches Bleiacetat}}{[2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + Pb(OH)_2]} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O}$$

Die hierzu verwendete Bleiglätte (Bleioxyd) darf nicht mit Mennige, Bleikarbonat oder metallischem Blei verunreinigt sein; es würde in diesem Falle der Bleiessig ein zu geringes spezifisches Gewicht zeigen.

**Aufbewahrung.** Der Bleiessig ist vorsichtig in gut verschlossenen, am besten nicht zu großen, ganz gefüllten Flaschen aufzubewahren. An der Luft zieht er Kohlensäure an und es scheidet sich basisches Bleikarbonat aus.

**Eigenschaften.** Der Bleiessig stellt eine klare, farblose Flüssigkeit von süßem, zusammenziehendem Geschmacke dar, welche rotes Lackmuspapier bläut, aber Phenolphthaleïnlösung nicht rötet. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,235 bis 1,240.

Versetzt man 2 ccm Bleiessig mit 0,5 ccm Ferrichloridlösung, so erhält man eine rötliche Mischung, aus der sich beim Stehen ein weißer Niederschlag von Bleichlorid abscheidet, während die Flüssigkeit dunkelrot wird. Auf Zusatz von Ferichlorid wird aus dem Bleiessig Bleichlorid und Ferrihydroxyd gefällt und Ferriacetat geht in Lösung. Das Ferrihydroxyd wird durch Ferriacetat als basisches Ferriacetat gelöst. Gießt man die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab, so löst sich das Bleichlorid in 100 g heißem Wasser vollständig auf.

$$3\,[\underset{^2/_3\text{ basisches Bleiacetat}}{2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + Pb(OH)_2}] + \underset{\text{Ferrichlorid}}{6\,FeCl_3}$$
$$= \underset{\text{Ferriacetat}}{4\,[Fe(C_2H_3O_2)_3]} + \underset{\text{Ferrihydroxyd}}{2\,Fe(OH)_3} + \underset{\text{Bleichlorid}}{9\,PbCl_2}$$

**Prüfung.** Man mische 5 ccm Bleiessig mit 5 ccm verdünnter Essigsäure und setze Kaliumferrocyanidlösung hinzu; es muß eine rein weiße Fällung entstehen. Die Essigsäure verwandelt das $^2/_3$ basische Bleiacetat in neutrales Bleiacetat (a), und die Lösung gibt mit Kaliumferrocyanidlösung einen weißen Niederschlag von Bleiferrocyanid (b).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0208-3 DFG

a) $$\underset{\text{2/3 basisches Bleiacetat}}{[2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + Pb(OH)_2]} + \underset{\text{Essigsäure}}{2\,C_2H_4O_2}$$
$$= \underset{\text{Bleiacetat}}{3\,[Pb(C_2H_3O_2)_2]} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

b) $$\underset{\text{Bleiacetat}}{2\,[Pb(C_2H_3O_2)_2]} + \underset{\text{Kalium-ferrocyanid}}{K_4(FeCy_6)} = \underset{\text{Blei-ferrocyanid}}{Pb_2(FeCy_6)} + \underset{\text{Kaliumacetat}}{4\,C_2H_3KO_2}$$

Enthält der Bleiessig Kupferacetat, so wird rotbraunes Kupferferrocyanid, $Cu_2(FeCy_6)$, gefällt, welches sich dem Bleiferrocyanid beimengt und dasselbe bräunlich färbt.

Formel analog wie bei der Fällung von Bleiferrocyanid.

Enthält der Bleiessig Eisen, so erscheint der Niederschlag von Bleiferrocyanid bläulich, indem demselben Ferriferrocyanid (Berlinerblau) beigemengt ist.

$$\underset{\text{Ferriacetat}}{4\,[Fe(C_2H_3O_3)_3]} + \underset{\text{Kalium-ferrocyanid}}{3\,K_4(FeCy_6)} = \underset{\text{Blei-ferrocyanid}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\text{Kalium-acetat}}{12\,C_2H_3KO_2}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Bleioxyds = 223,1.

Molekulargewicht des Bleiacetats = 379,2.

**1.** Wieviel Bleioxyd brauchen 180 g kristallisiertes Bleiacetat zur Bildung von 2/3 basischem Bleiacetat?

2 Moleküle Bleiacetat brauchen 1 Molekül Bleioxyd.

$$2\,[Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3\,H_2O] \quad PbO \quad Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3\,H_2O$$
$$758{,}4 \quad : \quad 223{,}1 \quad = \quad 180 \quad : \quad x$$
$$x = 52{,}95 \text{ g PbO.}$$

Da die Bleiglätte zuweilen mit metallischem Blei, Bleikarbonat usw. verunreinigt ist, so läßt das Arzneibuch etwas mehr Bleiglätte verwenden.

**2.** Wieviel Prozent Bleioxyd in Form von 2/3 basischem Bleiacetat ist in dem Bleiessig enthalten, wenn zur Darstellung von 14 Teilen Bleiessig 3 Teile Bleiacetat und 1 Teil Bleioxyd verwendet werden?

Für 100 Teile Bleiessig werden gebraucht:

$$14 : 3 = 100 : x$$
$$x = 21{,}43 \text{ Teile } Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3\,H_2O.$$
$$14 : 1 = 100 : x$$
$$x = 7{,}14 \text{ Teile PbO.}$$

1 Molekül Bleiacetat entspricht 1 Molekül Bleioxyd. Obige Menge Bleiacetat entspricht:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3\,H_2O \quad PbO \quad Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3\,H_2O$$
$$379{,}2 \quad : \quad 223{,}1 \quad = \quad 21{,}43 \quad : \quad x$$
$$x = 12{,}1 \text{ Teile PbO.}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0209-0 DFG

Der Bleiessig enthält 7,14 + 12,1 = 19,24 % Bleioxyd in Form von ⅔ basischem Bleiacetat

## Liquor Stanni chlorati.

*Zinnchlorürlösung.*

$SnCl_2 + xHCl$.

**Darstellung.** 100 g zerkleinertes Zinn, Zinndrahtspäne, übergieße man in einer Porzellanschale mit 200 g 30 bis 32 proz. Salzsäure und erwärme vorsichtig, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Die Lösung gieße man ab, und dampfe sie so weit ein, bis sich das Salz beim Erkalten ausscheidet. Das Salz bringe man auf einen Trichter, und lasse abtropfen und trockne es in einer Porzellanschale bei niedriger Temperatur.

5 Teile des zerriebenen, kristallisierten Zinnchlorürs bringe man in einen Kolben, füge 1 Teil rauchende Salzsäure zu und setze einen doppelt durchbohrten Gummistopfen auf. Durch die eine Öffnung des Stopfens stecke man ein nicht zu dünnes Glasrohr zum Einleiten von Chlorwasserstoffgas, durch die andere ein Glasrohr, durch welches das überschüssige Gas entweichen kann.

Das Chlorwasserstoffgas erhält man, indem man 6 Teile getrocknetes Kochsalz mit einem erkalteten Gemisch von 2 Teilen Wasser und 11 Teilen Schwefelsäure erwärmt und das sich entwickelnde Gas zum Trocknen durch Schwefelsäure leitet. Die Absorption des Gases erfolgt unter Verflüssigung des Zinnchlorürs und unter Erwärmen, weshalb der Kolben zum Abkühlen in kaltes Wasser zu stellen ist. Auch findet eine Volumvermehrung der Flüssigkeit statt. Das nicht absorbierte Gas leite man ins Freie oder in Wasser, von dem es absorbiert wird. Wenn keine Volumvermehrung der Flüssigkeit mehr stattfindet, ist die Operation beendigt. Man lasse die Flüssigkeit in einem gut verschlossenen Glase absetzen und filtriere sie durch Asbest.

**Vorgang.** Wird Zinn in Salzsäure gelöst, so geht Zinnchlorür in Lösung und Wasserstoff entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Zinn}\\119{,}0}}{Sn} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}\\2\,.\,36{,}47}}{2\,HCl} = \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} + \underset{\substack{\text{Wasser-}\\\text{stoff.}}}{H_2}$$

Das Zinnchlorür vermag eine große Menge Chlorwasserstoffgas zu absorbieren, und diese Flüssigkeit stellt die im Arzneibuch als Reagens aufgenommene Zinnchlorürlösung dar.

**Eigenschaften.** Die Zinnchlorürlösung stellt eine blaßgelbliche, lichtbrechende starkrauchende Flüssigkeit dar, deren

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0210-1 DFG

spezifisches Gewicht mindestens 1,900 beträgt. Sie besitzt ein starkes Reduktionsvermögen. So vermag sie gelöste Arsenverbindungen in der Kälte nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen zu metallischem Arsen zu reduzieren. Es entsteht bei geringer Menge an Arsen eine bräunliche Färbung, bei größerer Menge eine Fällung brauner Flocken.

$$\underset{\text{Arsensäure}}{2\,H_3AsO_4} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{5\,SnCl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{10\,HCl} = \underset{\text{Arsen}}{As_2} + \underset{\text{Zinnchlorid}}{5\,SnCl_4} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H_2O}$$

**Aufbewahrung.** Die Zinnchlorürlösung ist in kleinen, mit Glasstopfen versehenen, vollständig gefüllten Flaschen aufzubewahren.

**Prüfung.**

1. Man mische 1 ccm Zinnchlorürlösung mit 10 ccm Weingeist; das Gemisch darf sich innerhalb 1 Stunde nicht trüben, andernfalls fremde Salze wie Natriumchlorid, Zinksulfat, Natriumsulfat usw. zugegen wären.

2. Man mische 1 ccm Zinnchlorürlösung mit 10 ccm Wasser und setze Baryumnitratlösung hinzu; es darf innerhalb 10 Minuten keine Trübung erfolgen. Schwefelsäure würde eine weiße Fällung von Baryumsulfat erzeugen.

**Stöchiometrische Berechnung.**

Atomgewicht des Zinns = 119.

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,47.

Wieviel 30 proz. Salzsäure braucht man zum Auflösen von 100 g Zinn?

1 Atom Zinn braucht 2 Moleküle Chlorwasserstoff.

$$\begin{array}{ccccc} Sn & 2\,HCl & & Sn & \\ 119 & + 72{,}94 & = & 100 & : x \end{array}$$

$$x = 61{,}3 \text{ g } HCl.$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht 30 proz. Salzsäure:

$$\frac{61{,}3 \cdot 100}{30} = 204{,}3 \text{ g}.$$

## Magnesia usta.

*Gebrannte Magnesia. Magnesiumoxyd.*

**MgO.**

Molekulargewicht = 40,32.

**Darstellung.** 100 g offizinelles Magnesiumkarbonat in ganzen Stücken, wie es in Handel kommt, zerbröckle man und stampfe

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0211-7 DFG

sie mittels eines Pistills in einen hessischen Glühtiegel, stelle denselben in einen Windofen und bedecke ihn mit einer Tonplatte. Man erhitze anfangs gelinde, sodann etwa ½ Stunde stärker bis zur schwachen Rotglut. Von Zeit zu Zeit nehme man aus der Mitte des Tiegels eine kleine Probe mittels eines Spatels heraus, schüttle sie mit Wasser und füge verdünnte Schwefelsäure zu. Findet kein Aufbrausen und kein Perlen der Flüssigkeit mehr statt, so ist der Glühprozeß beendigt. Man nehme den Tiegel mit einer Zange aus dem Ofen, lasse etwas erkalten und bringe den Inhalt noch warm in ein gut zu verschließendes Glas. Die Ausbeute beträgt ungefähr 40 g.

**Vorgang.** Das offizinelle Magnesiumkarbonat ist basisches Magnesiumkarbonat und besitzt je nach der Konzentration und der Temperatur der bei der Darstellung aufeinander einwirkenden Lösungen eine wechselnde Zusammensetzung, wie

$$(MgCO_3)_3 + Mg(OH)_2 + 3\,H_2O \text{ oder}$$
$$(MgCO_3)_4 + Mg(OH)_2 + 4\,H_2O.$$

Wird dasselbe geglüht, so entweicht Wasser und Kohlendioxyd, und es bleibt Magnesiumoxyd zurück.

$$\underbrace{[(MgCO_3)_3 + Mg(OH)_2 + 3\,H_2O]}_{\substack{\text{Basisches Magnesiumkarbonat}\\ 365{,}33}} = \underbrace{4\,MgO}_{\substack{\text{Magnesium-}\\ \text{oxyd}\\ 4\,.\,40{,}32}} + \underbrace{3\,CO_2}_{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser}}$$

Solange noch basisches Magnesiumkarbonat zugegen ist, wird nach dem Schütteln einer Probe mit Wasser auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein Aufbrausen erfolgen, indem Kohlendioxyd entweicht.

**Aufbewahrung.** Die gebrannte Magnesia muß in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, da sie aus der Luft Kohlensäure aufnimmt und sich wieder in basisches Magnesiumkarbonat verwandelt.

**Eigenschaften.** Die gebrannte Magnesia stellt ein leichtes, weißes, feines, in Wasser fast unlösliches Pulver dar. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich zu Magnesiumsulfat.

$$\underbrace{MgO}_{\substack{\text{Magnesium-}\\ \text{oxyd}}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\substack{\text{Schwefel-}\\ \text{säure}}} = \underbrace{MgSO_4}_{\substack{\text{Magnesium-}\\ \text{sulfat}}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

Wird die Lösung nach Zusatz von Ammoniumchlorid und überschüssiger Ammoniakflüssigkeit mit Natriumphosphatlösung versetzt, so entsteht ein weißer, kristallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat. Der Zusatz von Ammoniumchlorid bezweckt, die Fällung der Magnesia durch Ammoniak zu verhindern, indem sich ein lösliches Doppelsalz, Ammonium-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0212-3 DFG

Magnesiumchlorid, bildet (a), welches durch Ammoniak nicht zersetzt wird, wohl aber durch Ammoniak und Natriumphosphat unter Bildung obigen Niederschlags (b).

a) $$\underset{\text{Magnesium-sulfat}}{MgSO_4} + \underset{\text{Ammonium-chlorid}}{4\,NH_4Cl} = \underset{\text{Ammonium-Magnesiumchlorid}}{MgCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl} + \underset{\text{Ammonium-sulfat}}{(NH_4)_2SO_4}$$

b) $$\underset{\text{Ammonium-Magnesium-chlorid}}{MgCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Natrium-phosphat}}{Na_2HPO_4} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O}$$
$$= \underset{\text{Ammonium-Natriumphosphat}}{Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\,H_2O} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Ammonium-chlorid}}{2\,NH_4Cl}$$

**Prüfung.**

**1.** Man erhitze 0,8 g gebrannte Magnesia mit 50 ccm heißem, frisch abgekochtem Wasser zum Sieden und filtriere.

a) Man tauche rotes Lackmuspapier in das noch heiße Filtrat; es darf sich nur schwach bläuen, andernfalls wären Alkalikarbonate in Lösung.

b) Man verdampfe das Filtrat in einer gewogenen Schale zur Trockne. Es darf höchstens 0,01 g Rückstand bleiben. Ein größerer Rückstand zeigt Salze fremder Metalle an.

c) Man löse die auf den Filter zurückgebliebene Magnesia in 5 ccm verdünnter Essigsäure, wobei sich nur wenige Gasbläschen zeigen dürfen, herrührend von Magnesiumkarbonat.

**2.** Man löse 1 g Magnesia in verdünnter Essigsäure, verdünne mit Wasser bis zu 50 g und versetze je 10 ccm der Lösung

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen; bei Gegenwart von Schwermetallsalzen entsteht ein dunkler Niederschlag von Metallsulfid;

b) mit Baryumnitratlösung; sie darf innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden; Schwefelsäure erzeugt eine weiße Fällung;

c) mit Silbernitratlösung nach Ansäuern mit Salpetersäure; sie darf innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden; Salzsäure erzeugt eine weiße Fällung.

**3.** Man löse 0,5 g Magnesia in verdünnter Salzsäure und verdünne mit Wasser auf 25 g. 10 ccm dieser Lösung versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; sie darf nicht sofort gebläut werden. Eisenchlorid erzeugt eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ferri oxychlorati dialysati No. 1, S. 177.

**4.** Man schüttle 0,2 g gebrannte Magnesia mit 20 ccm Wasser, filtriere und versetze das Filtrat mit Ammoniumoxalatlösung;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0213-9 DFG

es darf innerhalb 5 Minuten höchstens opalisierend getrübt werden. Ist Calciumoxyd zugegen, so löst sich dieses als Calciumhydroxyd und es entsteht auf Zusatz von Ammoniumoxalat ein weißer Niederschlag von Calciumoxalat.

$$\underset{\text{Calcium hydroxyd}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{Ammoniumoxalat}}{(NH_4)_2C_2O_4} = \underset{\text{Calciumoxalat}}{CaC_2O_4 \cdot H_2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

**Stöchiometrische Berechnung.**

Molekulargewicht des basischen Magnesiumkarbonats.

$$(MgCO_3)_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3\,H_2O = 365{,}33.$$

Molekulargewicht des Magnesiumoxyds = 40,32.

Wieviel Magnesiumoxyd erhält man von 100 g basischem Magnesiumkarbonat?

1 Molekül basisches Magnesiumkarbonat entspricht 4 Molekülen Magnesiumoxyd.

$$(MgCO_3)_3Mg(OH)_2 \cdot 3\,H_2O \quad 4\,MgO$$
$$365{,}33 \quad : \quad 161{,}28 = 100 : x$$
$$x = 44{,}1 \text{ g } MgO.$$

## Magnesium carbonicum.

*Basisches Magnesiumkarbonat.*

Je nach der Darstellungsweise besitzt es verschiedene Zusammensetzung z. B. $(MgCO_3)_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$ oder $Mg(CO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4\,H_2O$.

**Darstellung.** 200 g Magnesiumsulfat löse man in 1 Liter Wasser von 60° bis 70° und füge eine Lösung von 200 g Natriumkarbonat in 1 Liter Wasser von gleicher Temperatur unter Umrühren zu. Den entstandenen Niederschlag sammle man auf einem Kolatorium, presse ihn aus, rühre ihn nochmals mit Wasser von 60 bis 70° an, bringe ihn wieder auf ein Kolatorium und wasche ihn mit Wasser von gleicher Temperatur aus, bis eine Probe der abfließenden Flüssigkeit durch Baryumnitratlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt wird. Man lasse den Niederschlag sodann gut abtropfen, presse ihn aus, und trockne ihn an der Luft.

**Vorgang.** Werden heiße Lösungen von Magnesiumsulfat und Natriumkarbonat miteinander gemischt, so scheidet sich basisches Magnesiumkarbonat, dessen Zusammensetzung je nach der Temperatur und dem Grade der Lösungen wechselt, aus. Auf obige Weise dargestellt, wird der Niederschlag eine Zusammen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0214-5 DFG

setzung von $(MgCO_3)_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$ oder $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4\,H_2O$ besitzen.

$$\underset{\substack{\text{Magnesiumsulfat}\\ 4\,.\,246{,}50}}{4\,(MgSO_4 \cdot 7\,H_2O)} + \underset{\substack{\text{Natriumkarbonat}\\ 4\,.\,286{,}16}}{4\,(Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O)}$$

$$= \underset{\text{Basisches Magnesiumkarbonat}}{(MgCO_3)_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{CO_2} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{4\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{64\,H_2O}$$

$$5\,(MgSO_4 \cdot 7\,H_2O) + 5\,(Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O)$$

$$= (MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4\,H_2O + CO_2 + 5\,Na_2SO_4 + 80\,H_2O$$

**Eigenschaften.** Das basische Magnesiumkarbonat stellt weiße, leichte, lose zusammenhängende, leicht zerreibliche Massen oder ein weißes, lockeres Pulver dar, das in kohlensäurefreiem Wasser nur sehr wenig löslich ist. Die Lösung bläut Lackmuspapier schwach. In kohlensäurehaltigem Wasser und in wässerigen Ammoniumsalzlösungen ist es leichter löslich. In ersterem Falle entsteht saures Magnesiumkarbonat, im letzteren bilden sich lösliche Doppelsalze.

In verdünnter Schwefelsäure löst sich basisches Magnesiumkarbonat als Magnesiumsulfat unter reichlicher Kohlensäureentwicklung. Diese Lösung gibt nach Zusatz von Ammoniumchloridlösung und Ammoniakflüssigkeit mit Natriumphosphatlösung einen reichlichen Niederschlag von Ammoniumnatriumphosphat. Durch den Zusatz von Ammoniumchlorid wird die Fällung des Magnesiumsalzes durch Ammoniak verhindert, indem sich ein lösliches Doppelsalz bildet.

$$\underset{\substack{\text{Magnesium-}\\ \text{sulfat}}}{MgSO_4} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{phosphat}}}{Na_2HPO_4} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

$$= \underset{\text{Ammonium-Magnesiumphosphat}}{Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\,H_2O} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4}$$

**Prüfung.**

**1.** Man erhitze 2 g basisches Magnesiumkarbonat mit 50 ccm heißem, frisch abgekochtem Wasser zum Sieden, und filtriere noch heiß. Das Filtrat darf Lackmuspapier nur schwach bläuen, andernfalls Alkalikarbonate zugegen wären. Wird das Filtrat verdampft, so darf höchstens 0,01 g Rückstand bleiben. Ein größerer Rückstand würde fremde Salze anzeigen.

**2.** Man löse 3 g des Präparats in einer kleinen Menge verdünnter Essigsäure, wobei sich Magnesiumacetat bildet und verdünne die Lösung mit Wasser auf 60 g. Man versetze die Lösung

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen. Schwermetallsalze würden eine dunkle Fällung von Metallsulfiden erzeugen;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0215-1 DFG

b) mit Baryumnitratlösung; es darf innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Natriumsulfat würde eine weiße Fällung von Baryumsulfat erzeugen;

c) mit Silbernitratlösung nach Ansäuern mit Salpetersäure; es darf innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Chloride würden eine weiße Trübung von Silberchlorid hervorrufen.

**3.** Man löse 1 g des Präparats in verdünnter Salzsäure, wobei sich Magnesiumchlorid bildet, und verdünne mit Wasser auf 20 g. Auf Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanid darf sofort keine Bläuung entstehen. Eisen würde einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau) hervorrufen.

Chemische Formelgleichung siehe bei Prüfung von Liquor Ferri oxychlorati dialysati No. 1, S. 177.

**4.** Man glühe 0,5 g basisches Magnesiumkarbonat bis zum konstanten Gewicht. Der Rückstand muß mindestens 0,2 g betragen. Wird dasselbe geglüht, so entweicht Kohlendioxyd und Wasser und es bleibt Magnesiumoxyd zurück.

$$\underset{\substack{\text{Basisches Magnesiumkarbonat}\\ 365{,}34}}{[(MgCO_3)_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3\,H_2O]} = \underset{\substack{\text{Magnesium-}\\ \text{oxyd}\\ 4\,.\,40{,}32}}{4\,MgO} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{3\,CO_2} + 4\,H_2O$$

$$\underset{467{,}68}{(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4\,H_2O} = \underset{5\,.\,40{,}32}{5\,MgO} + 4\,CO_2 + 5\,H_2O$$

1 Molekül basisches Magnesiumkarbonat (Molekulargewicht 365,34 bzw. 467,68) gibt 4 bzw. 5 Moleküle Magnesiumoxyd (Molekulargewicht = 40,32).

Basisch. Magnesiumkarbonat 4 MgO Basisch. Magnesiumkarb.

365,34 : 161,28 = 0,5 : x

x = 0,222 g MgO.

5 MgO

467,68 : 201,60 : 0,5 : x

x = 0,215 g MgO.

0,5 g des Präparats liefern 0,222 bis 0,215 g Magnesiumoxyd, 100 g daher 200 × 0,222 bis 0,215 = 44,4 bis 43 g Magnesiumoxyd. Diese Menge entspricht:

MgO Mg MgO

40,32 : 24,32 = 44,4 bis 43 : x

x = 26,8 bis 25,8 g Magnesium.

Das Arzneibuch verlangt mindestens 40 % Magnesiumoxyd, entsprechend 24 % Magnesium.

**5.** Den beim Glühen von 0,5 g des Präparats bleibenden Rückstand schüttle man mit 20 ccm Wasser, filtriere und ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0216-7 DFG

setze das Filtrat mit Ammoniumoxalatlösung; es darf innerhalb 5 Minuten höchstens opalisierend getrübt werden; bei Gegenwart von Calciumsalz entstände ein weißer Niederschlag von Calciumoxalat.

**Stöchiometrische Berechnung.**

Molekulargewicht des Magnesiumsulfats = 246,50.
Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,16.

Wieviel Magnesiumsulfat braucht man zur Fällung von 200 g Natriumkarbonat?

1 Molekül Natriumkarbonat braucht 1 Molekül Magnesiumsulfat zur Fällung.

$$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O \quad MgSO_4 \cdot 7\,H_2O \quad Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$$
$$286{,}16 \quad : \quad 246{,}50 \quad = \quad 200 : x$$
$$x = 172{,}28\text{ g } MgSO_4 \cdot 7\,H_2O.$$

In der Praxis wendet man etwas mehr Magnesiumsulfat zur Fällung an; es muß im Überschusse vorhanden sein, weil andernfalls der Niederschlag natronhaltig wird.

## Natrium aceticum.

*Natriumacetat.*

$$CH_3 \cdot COONa \cdot 3\,H_2O.$$

Molekulargewicht = 136,07.

**Darstellung.** 200 g verdünnte Essigsäure bringe man in eine geräumige Porzellanschale und füge nach und nach in kleinen Portionen 140 g zerriebenes kristallisiertes Natriumkarbonat zu. Man erhitze nun die Lösung zum Sieden, um die Kohlensäure zu vertreiben, und prüfe, ob dieselbe noch sauer reagiert, indem man eine Probe mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und Lackmuspapier eintaucht. Rötet sich dasselbe, so setze man noch soviel Natriumkarbonat zu, daß die Flüssigkeit nur mehr schwach sauer reagiert. Etwa 3 g Natriumkarbonat werden genügen. Man filtriere sodann und dampfe das Filtrat so weit ein, daß ein Tropfen beim Erkalten Kristalle abscheidet, worauf man zum Kristallisieren beiseite setzt. Die Kristalle sammle man auf einem Trichter, breite sie auf Papier aus und lasse sie bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Die Ausbeute beträgt etwa 130 g.

**Vorgang.** Wird Natriumkarbonat in verdünnte Essigsäure eingetragen, so geht Natriumacetat in Lösung und Kohlendioxyd entweicht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0217-2 DFG

$$\underset{\substack{\text{Essigsäure}\\ 2\,.\,60{,}03}}{2\,C_2H_4O_2} + \underset{\substack{\text{Natriumkarbonat}\\ 286{,}16}}{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O} = \underset{\substack{\text{Natriumacetat}\\ 2\,.\,136{,}07}}{2\,(C_2H_3NaO_2 \cdot 3\,H_2O)}$$
$$+ \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O}$$

Das Erhitzen der Lösung zum Sieden bezweckt, die gelöste Kohlensäure sowie das der Essigsäure zuweilen anhängende Empyreuma zu verjagen.

**Eigenschaften.** Das Natriumacetat stellt farblose, durchsichtige, in warmer Luft verwitternde Kristalle dar, die sich in ungefähr 1 Teil Wasser von 15° und in 29 Teilen Weingeist von 15° sowie in 1 Teil siedendem Weingeist lösen. Die gesättigte wässerige Lösung bläut Lackmuspapier und wird durch Phenolphthaleïnlösung schwach gerötet. Auf etwa 58° erhitzt schmilzt Natriumacetat in seinem Kristallwasser und verwandelt sich bei andauerndem Erhitzen in das wasserfreie Salz, das erst bei 135° schmilzt. Bei noch stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von Acetongeruch und Hinterlassung eines die Flamme gelb färbenden (Natriumflamme) und befeuchtetes Lackmuspapier stark bleichenden Rückstandes von Natriumkarbonat.

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{2\,(C_2H_3NaO_2 \cdot 3\,H_2O)} = \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{carbonat}}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Aceton}}{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}>CO}$$

Die wässerige Lösung des Salzes wird durch Eisenchloridlösung dunkelrot gefärbt, indem Ferriacetat in Lösung geht.

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{3\,(Na_2C_3NaO_2)} + \underset{\substack{\text{Ferri-}\\ \text{chlorid}}}{FeCl_3} = \underset{\text{Ferriacetat}}{Fe(C_2H_3O_2)_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{chlorid}}}{3\,NaCl}$$

**Aufbewahrung.** Das Natriumacetat muß in einem gut verschlossenen Gefäße an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

**Prüfung.** Man löse 4 g des Salzes in 76 g Wasser und versetze je 10 ccm:

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Schwermetallsalze würden eine dunkle Fällung von Metallsulfid erzeugen;

b) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Trübung erfolgen. Schwefelsäure würde eine weiße Fällung von Baryumsulfat hervorbringen;

c) mit Ammoniumoxalatlösung; es darf keine Veränderung entstehen; Calciumsalze erzeugen eine weiße Fällung von Calciumoxalat;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0218-8 DFG

d) mit 10 ccm Wasser, einigen Tropfen Salpetersäure und mit Silbernitratlösung; es darf keine Trübung entstehen; Salzsäure würde eine weiße Fällung von Silberchlorid hervorbringen.

e) 20 ccm der wässerigen Lösung versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; es darf sofort nicht Bläuung entstehen. Eisensalze erzeugen eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

$$\underset{\text{Ferriacetat}}{4[Fe(C_2H_3O_2)_3]} + \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{3\,K_4FeCy_6} = \underset{\text{Ferriferrocyanid}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\text{Kaliumacetat}}{12\,C_2H_3KO_2}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht der Essigsäure = 60,03.
Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,16.
Molekulargewicht des Natriumacetats = 136,07.

1. Wieviel kristallisiertes Natriumkarbonat braucht man zur Neutralisation von 200 g 30 proz. Essigsäure?

2 Moleküle Essigsäure brauchen 1 Molekül kristallisiertes Natriumkarbonat.

200 g 30 proz. Essigsäure enthalten 60 g Essigsäure.

$$\begin{array}{ccccccc} 2\,C_2H_4O_2 & & Na_2CO_3 \cdot 10H_2O & & C_2H_4O_2 & & \\ 120{,}06 & : & 286{,}16 & = & 60 & : & x \end{array}$$

$$x = 143\text{ g } Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O.$$

2. Wieviel kristallisiertes Natriumacetat erhält man von 200 g 60 proz. Essigsäure?

1 Molekül Essigsäure entspricht 1 Molekül kristallisiertes Natriumacetat.

$$\begin{array}{ccccccc} C_2H_4O_2 & & C_2H_3NaO_2 \cdot 3\,H_2O & & C_2H_4O_2 & & \\ 60{,}03 & : & 136{,}07 & = & 60 & : & x \end{array}$$

$$x = 136\text{ g } C_2H_3NaO_2 \cdot 3\,H_2O.$$

## Natrium bromatum.

*Natriumbromid.*

Molekulargewicht = 102,92.

**Darstellung.** 12 g Eisenfeile bringe man mit 40 g Wasser in ein Kölbchen und füge allmählich 24 g Brom in kleinen Portionen und unter fortwährendem Umschwenken hinzu. Die grünliche Flüssigkeit filtriere man von dem überschüssigen Eisen ab, wasche das Filter aus und füge dem Filtrat unter Umschütteln 8 g Brom hinzu. Diese Lösung von Ferroferribromid bringe man in eine Porzellanschale, erhitze zum Sieden und setze in kleinen Portionen unter Umrühren eine Lösung von 58 g kristallisiertes Natrium-



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0219-6 DFG

karbonat in 300 g Wasser solange zu, bis die Flüssigkeit ganz schwach alkalisch reagiert. Man lasse noch einige Zeit kochen, um den Niederschlag kompakter zu machen, lasse denselben absetzen, filtriere die überstehende Flüssigkeit ab, und koche den Niederschlag nochmals mit Wasser aus, worauf man ihn auf ein Filter bringt und gut auswäscht. Beim Abdampfen des Filtrats scheidet sich meist noch etwas Eisen ab, und ist daher die Lauge nochmals zu filtrieren. Das Filtrat dampfe man unter beständigem Umrühren so weit ein, daß sich bereits in der Wärme das Salz auszuscheiden beginnt, lasse unter Umrühren erkalten, bringe den Kristallbrei auf einen Trichter und lasse gut abtropfen.

Die Mutterlauge neutralisiere man mit wässeriger Bromwasserstoffsäure. Letztere erhält man, indem man in einer wässerigen Lösung von Brom Schwefelwasserstoff einleitet, den sich ausscheidenden Schwefel abfiltriert, und das Filtrat durch gelindes Erwärmen von Schwefelwasserstoff befreit.

Die neutralisierte Mutterlauge verdampfe man unter beständigem Umrühren zur Trockne. Die auf dem Trichter gesammelten Kristalle bringe man in eine Porzellanschale und trockne sie im Wasserbade. Die Ausbeute beträgt gegen 40 g.

**Vorgang.** Kommt Eisen unter Wasser mit Brom zusammen, so geht Ferrobromid in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Eisen}\\ 85}}{3\,Fe} + \underset{\text{Brom}}{6\,Br} = \underset{\text{Ferrobromid}}{3\,FeBr_2}$$

Wird dieser Lösung eine entsprechende Menge Brom zugesetzt, so bildet sich Ferroferribromid.

$$\underset{\text{Ferrobromid}}{3\,FeBr_2} + \underset{\text{Brom}}{Br_2} = \underset{\substack{\text{Ferroferri-}\\ \text{bromid}}}{F_3Br_3}$$

Versetzt man die kochende Lösung des Ferroferribromids mit einer Lösung von Natriumkarbonat, so scheidet sich Ferrihydroxyduloxyd aus, Natriumbromid geht in Lösung und Kohlendioxyd entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Ferroferribromid}\\ \text{entsprechend}\\ \text{8 Atomen Brom}\\ = 8\,.\,79{,}92}}{Fe_3Br_8} + \underset{\substack{\text{Natriumkarbonat}\\ 4\,.\,286{,}16}}{4\,(Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O)}$$

$$= \underset{\text{Ferrihydroxyduloxyd}}{(Fe_3O_4 + x\,H_2O)} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{bromid}\\ 8\,.\,102{,}92}}{8\,NaBr} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{4\,CO_2}$$

Leitet man in die wässerige Lösung von Brom Schwefel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0220-7 DFG

wasserstoff, so scheidet sich Schwefel aus und Bromwasserstoff geht in Lösung.

$$\underset{\text{Brom}}{Br_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Bromwasserstoff}}{2\,HBr} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

Wird die Mutterlauge mit Bromwasserstoffsäure neutralisiert, so wird Natriumbromid gebildet, und Kohlendioxyd entweicht.

**Aufbewahrung.** Da das Salz hygroskopisch ist, so muß es in einem mit Glasstopfen gut verschlossenem Glase aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Natriumbromid stellt ein weißes, kristallinisches, in 1,2 Teilen Wasser und in 12 Teilen Weingeist lösliches Pulver dar, welches in 100 Teilen mindestens 94,3 Teile Natriumbromid, entsprechend 73,2 Teilen Brom enthält.

Befestigt man ein Körnchen des Salzes am Platindraht und bringt es in die Weingeistflamme, so färbt es dieselbe gelb (Natriumflamme).

Die wässerige Lösung des Salzes mit etwas Chlorwasser versetzt und hierauf mit Chloroform geschüttelt, färbt letzteres gelbbraun. Das Chlor macht nämlich das Brom aus dem Natriumbromid frei und dieses löst sich in Chloroform mit rotbrauner Farbe. Ein Überschuß von Chlor ist zu vermeiden, indem sich sonst farbloses Chlorbrom bildet.

**Prüfung.**

1. Man trockne 1 g Natriumbromid bis zum konstanten Gewicht im Wasserbade. Der Rückstand muß mindestens 0,95 g betragen. Ein geringerer Rückstand würde einen zu großen Feuchtigkeitsgehalt anzeigen.

2. Man betrachte die durch das Salz gelb gefärbte Flamme durch ein Kobaltglas; sie darf gar nicht oder doch nur vorübergehend rot gefärbt erscheinen. Das blaue Kobaltglas absorbiert die gelbe Farbe der Natriumflamme, während die rote Farbe der Kaliumflamme zum Vorschein kommt. Sind mehr als Spuren von Kaliumbromid vorhanden, so erscheint die Flamme dauernd karmoisinrot gefärbt.

3. Man zerreibe eine kleine Menge Natriumbromid, und bringe dieses auf angefeuchtetes rotes Lackmuspapier. Es darf nicht sofort gebläut werden, andernfalls wären Alkalikarbonate zugegen.

4. Man löse 1 g des Salzes in 9 g Wasser und setze verdünnte Schwefelsäure zu; es darf keine Färbung entstehen. Ist Natriumbromat zugegen, so macht die Schwefelsäure Bromsäure frei und aus dem Natriumbromid Bromwasserstoff (a). Brom-



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0221-3 DFG

säure und Bromwasserstoff zerlegen sich in Brom und Wasser (b) und ersteres löst sich in der Natriumbromidlösung mit gelber Farbe. Schüttelt man diese gelbe Flüssigkeit mit Chloroform, so färbt sich dieses gelb.

a)
$$\underset{\text{Natrium-bromid}}{5\,NaBr} + \underset{\text{Natrium-bromat}}{NaBrO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4}$$
$$= \underset{\text{Brom-wasserstoff}}{5\,HBr} + \underset{\text{Bromsäure}}{HBrO_3} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na_2SO_4}$$

b)
$$\underset{\text{Bromsäure}}{HBrO_3} + \underset{\text{Brom-wasserstoff}}{5\,HBr} = \underset{\text{Brom}}{6\,Br} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

**5.** Man löse 4 g des Salzes in 76 g Wasser und versetze je 10 ccm der Lösung

a) mit 3 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Stärkelösung; es darf innerhalb 10 Minuten keine Blaufärbung entstehen. Ist Natriumjodid zugegen, so setzt Ferrichlorid Jod in Freiheit unter Bildung von Ferrochlorid und Natriumchlorid, und das Jod verbindet sich mit der Stärke zur blauen Jodstärke;

$$\underset{\text{Natrium-jodid}}{NaJ} + \underset{\text{Ferrichlorid}}{FeCl_3} = \underset{\text{Ferro-chlorid}}{FeCl_2} + \underset{\text{Jod}}{J} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{NaCl}$$

b) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen; bei Gegenwart von Schwermetallsalzen würde ein dunkler Niederschlag von Metallsulfid entstehen;

c) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung entstehen; Schwefelsäure würde einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat erzeugen;

d) mit verdünnter Schwefelsäure; es darf keine Veränderung entstehen. Baryumsalze bewirken einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat;

$$\underset{\text{Baryumbromid}}{BaBr_2} + \underset{\text{Schwefel-säure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Baryumsulfat}}{BaSO_4} + \underset{\text{Brom-wasserstoff}}{2\,HBr}$$

e) mit Natriumphosphatlösung nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit; es darf keine Veränderung entstehen. Magnesiumsalze würden einen weißen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat erzeugen.

$$\underset{\text{Magnesium-bromid}}{MgBr_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Natrium-phosphat}}{Na_2HPO_4} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$
$$= \underset{\text{Ammonium-Magnesiumphosphat}}{Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\,H_2O} + \underset{\text{Natrium-bromid}}{2\,NaBr}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0222-9 DFG

f) Man versetze 20 ccm der Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure und 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung. Es darf sofort keine Bläuung entstehen. Eisenoxydsalze würden eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid erzeugen.

Formel siehe bei Prüfung von Liquor Ferri oxychlorati dialysati S. 177.

**6.** Man trockne 4 g des Salzes bei 100°, löse 3 g des getrockneten in einem Meßkolben von 500 ccm. Von dieser Lösung pipettiere man 50 ccm ab, versetze sie mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung und dann mit so viel Zehntel-Normal-Silbernitratlösung, bis die Flüssigkeit nach dem Umrühren bleibend rot gefärbt erscheint. Man soll bis zu diesem Punkte nicht weniger als 29,0 ccm und nicht mehr als 29,3 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung gebrauchen.

50 ccm der Natriumbromidlösung enthalten 0,3 g Natriumbromid.

Wird diese Lösung mit Zehntel-Normal-Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich Silberbromid aus:

$$\underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{bromid}\\102{,}92}}{NaBr} + \underset{\substack{\text{Silbernitrat}\\169{,}89}}{AgNO_3} = \underset{\substack{\text{Silber-}\\\text{bromid}}}{AgBr} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{nitrat}}}{NaNO_3}$$

Zugleich wird aus dem Kaliumchromat durch das Silbernitrat rotes Silberchromat, $Ag_2CrO_4$, gefällt.

Solange aber noch Natriumbromid in der Lösung enthalten ist, verschwindet das rote Silberchromat beim Umrühren, indem sich Natriumchromat und Silberbromid bildet.

Erst wenn alles Brom an das Silber gebunden ist, bleibt das Silberchromat beim Umrühren unzersetzt und die Flüssigkeit erscheint rot.

Enthält das Präparat Natriumchlorid, so scheidet Silbernitrat auch Silberchlorid aus.

$$\underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{chlorid}\\58{,}46}}{NaCl} + \underset{\substack{\text{Silber-}\\\text{nitrat}\\169{,}89}}{AgNO_3} = \underset{\substack{\text{Silber-}\\\text{chlorid}}}{AgCl} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{nitrat}}}{NaNO_3}$$

1 Molekül Silbernitrat = 169,89 fällt 1 Molekül Natriumbromid (= 102,92) und ebenso 1 Molekül Natriumchlorid (= 58,46).

1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung fällt 0,010292 g Natriumbromid.

1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung fällt 0,005846 g Natriumchlorid.

0,3 g Natriumchlorid braucht zur Fällung:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0223-5 DFG

$$\begin{array}{ccccccc} NaBr & & ccm & & NaBr & & \\ 0{,}010292 & : & 1 & = & 0{,}3 & : & x \end{array}$$

x = 29,15 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung

Das Arzneibuch gestattet 29,3 ccm, somit 0,15 ccm mehr, weil es eine geringere Menge Natriumchlorid im Präparat gestattet. Ist letzteres der Fall, so wird man mehr Zehntel-Normal-Silbernitratlösung zur Fällung gebrauchen, als zu einem reinen Präparat.

0,3 g Natriumchlorid brauchen zur Fällung:

$$\begin{array}{ccccccc} NaCl & & ccm & & NaCl & & \\ 0{,}005846 & : & 1 & = & 0{,}3 & : & x \end{array}$$

x = 51,32 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.

Es wird also zur Fällung von 0,3 g Natriumchlorid 51,32 minus 29,15 = 22,17 ccm mehr Zehntel-Normal-Silbernitratlösung gebraucht, als zu 0,3 g Natriumbromid.

Für den vom Arzneibuche gestatteten Mehrverbrauch = 0,15 ccm berechnet sich der für 100 g Natriumbromid:

22,17 : 100 = 0,15 : x

x = 0,68 g Natriumchlorid.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Broms = 79,92.
Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,16.
Molekulargewicht des Natriumbromids = 102,92.

**1.** Wieviel kristallisiertes Natriumkarbonat braucht man zur Fällung des aus 32 g entstandenen Ferroferribromids?

1 Molekül Ferroferribromid, entsprechend 8 Atomen Brom, braucht 4 Moleküle Natriumkarbonat zur Fällung. 2 Atome Brom entsprechen also 1 Molekül Natriumkarbonat.

$$\begin{array}{ccccccc} Br_2 & & Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O & & Br & & \\ 159{,}84 & : & 286{,}16 & = & 32 & : & x \end{array}$$

x = 57,2 g $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$.

**2.** Wieviel Natriumbromid erhält man von 32 g Brom?

1 Atom Brom entspricht 1 Molekül Natriumbromid.

$$\begin{array}{ccccccc} Br & & NaBr & & Br & & \\ 79{,}92 & : & 102{,}92 & = & 32 & : & x \end{array}$$

x = 41,2 g NaBr.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0224-1 DFG

## Natrium chloratum.

*Natriumchlorid. Chlornatrium.*

**NaCl.**

Molekulargewicht = 58,46.

**Darstellung.**

1. Man löse 100 g kristallisiertes Natriumkarbonat in 200 g heißem Wasser und versetze solange mit Salzsäure, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet und die Flüssigkeit rotes Lackmuspapier nicht mehr bläut. Man wird hierzu etwa 100 g Salzsäure nötig haben. Man filtriere die Flüssigkeit und dampfe das Filtrat im Wasserbade zur Trockne. Die Ausbeute beträgt ungefähr 40 g.

2. Aus gewöhnlichem Kochsalz wird reines Natriumchlorid erhalten, indem man 50 g Kochsalz in 100 g Wasser löst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit 200 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Es fällt rein weißes Kristallmehl heraus, das man auf einen Trichter sammelt, mit etwas Salzsäure auswäscht, und dann schwach glüht.

**Vorgang.**

1. Wird Natriumkarbonat mit Salzsäure versetzt, so entweicht Kohlendioxyd und Natriumchlorid geht in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Natriumkarbonat}\\ 286,16}}{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\ \text{wasserstoff}\\ 2\,.\,36,47}}{2\,HCl} = \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{chlorid}\\ 2\,.\,58,46}}{2\,NaCl} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{11\,H_2O}$$

2. Wird eine gesättigte Lösung von Kochsalz mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich Natriumchlorid aus und die in dem Kochsalz vorhandenen Verunreinigungen wie Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und Sulfate bleiben in Lösung. Beim schwachen Glühen entweicht die dem Natriumchlorid noch anhaftende Salzsäure.

**Eigenschaften.** Das Natriumchlorid stellt weiße, würfelförmige Kristalle oder ein weißes kristallinisches Pulver dar. Es löst sich in 2,9 Teilen Wasser.

Erhitzt man ein Körnchen des Salzes am Platindrahte, so färbt es die Flamme gelb (Natriumflamme).

Versetzt man die wässerige Lösung mit Silbernitratlösung, so erhält man einen weißen käsigen Niederschlag von Silberchlorid, der in Ammoniakflüssigkeit leicht löslich, in Salpetersäure aber unlöslich ist.

**Prüfung.**

1. Man löse 1 g Natriumchlorid in 2,9 g Wasser. Die Lösung muß farblos sein und darf Lackmuspapier nicht verändern. Eine

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0225-6 DFG

Bläuung desselben würde Natriumkarbonat, eine Rötung freie Säure anzeigen.

**2.** Man betrachte die durch Natriumchlorid gelb gefärbte Flamme durch ein Kobaltglas. Sie darf höchstens vorübergehend rot gefärbt erscheinen, andernfalls Kaliumsalze zugegen wären. Durch die blaue Farbe des Kobaltglases wird die gelbe Farbe der Flamme zum Verschwinden gebracht.

**3.** Man löse 5 g des Salzes in 95 g Wasser und versetze je 10 ccm der Lösung

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen. Metalle würden eine dunkle Fällung von Metallsulfid erzeugen;

b) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Trübung entstehen. Schwefelsäure oder Kohlensäure würden eine weiße Fällung von Baryumsulfat bzw. Baryumkarbonat veranlassen;

c) mit verdünnter Schwefelsäure; es darf keine Veränderung entstehen. Baryumsalze geben eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

$$\underset{\text{Baryumchlorid}}{BaCl_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Baryumsulfat}}{BaSO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl}$$

d) Man versetze 20 ccm der Lösung mit Ammoniakflüssigkeit und füge hinzu

α) Ammoniumoxalatlösung; es darf keine Trübung entstehen. Calciumsalze würden eine weiße Fällung von Calciumoxalat erzeugen.

$$\underset{\text{Calciumchlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Ammoniumoxalat}}{(NH_4)_2C_2O_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Calciumoxalat}}{CaC_2O_4 \cdot H_2O} + \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{2\,NH_4Cl}$$

β) mit Natriumphosphatlösung; es darf keine Trübung entstehen. Magnesiumsalze geben eine weiße Fällung von Ammonium-Magnesiumphosphat.

$$\underset{\text{Magnesiumchlorid}}{MgCl_2} + \underset{\text{Natriumphosphat}}{Na_2HPO_4} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

$$= \underset{\text{Ammonium-Magnesiumphosphat}}{Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\,H_2O} + \underset{\text{Natriumchlorid}}{2\,NaCl}$$

e) Man versetze 20 ccm der Lösung mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; sie darf nicht sofort gebläut werden. Ferrisalze erzeugen einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{4\,FeCl_3} + \underset{\text{Kaliumferrocyanid}}{3\,K_4FeCy_6} = \underset{\text{Ferriferrocyanid}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{12\,KCl}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0226-2 DFG

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,16.
Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,47.
Molekulargewicht des Natriumchlorids = 58,46.

**1.** Wieviel 25 proz. Salzsäure braucht man zur Neutralisation von 100 g Natriumkarbonat?

1 Molekül Natriumkarbonat braucht 2 Moleküle Chlorwasserstoff zur Neutralisation.

$$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O \quad 2\,HCl \quad Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$$
$$286{,}16 \quad : \quad 72{,}94 \quad = \quad 100 \quad : \quad x$$
$$x = 25{,}49 \text{ g } HCl.$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht $4 \times 25{,}49 = 101{,}96$ g 25 proz. Salzsäure.

**2.** Wieviel Natriumchlorid erhält man von 100 g Natriumkarbonat?

1 Molekül Natriumkarbonat entspricht 2 Molekülen Natriumchlorid.

$$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O \quad 2\,NaCl \quad Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$$
$$286{,}49 \quad : \quad 116{,}92 \quad = \quad 100 \quad : \quad x$$
$$x = 40{,}9 \text{ g } NaCl.$$

## Natrium nitrosum.

*Natriumnitrit.*

**$NaNO_2$.**

Molekulargewicht = 69,01.

**Darstellung.** Man schmelze 200 g Natriumnitrat in einer blanken, eisernen Schale und setze nach und nach 400 g metallisches Blei unter beständigem Umrühren mit einem eisernen Spatel zu. Ist alles Blei oxydiert, so läßt man erkalten, zieht die Masse mit Wasser aus, filtriert, und leitet in das Filtrat Kohlendioxyd, das man durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf grob zerstoßenen Marmor (Calciumkarbonat) erhält. Man filtriere sodann, dampfe das Filtrat zur Kristallisation ab und lasse kristallisieren; um den beigemengten Natronsalpeter zu entfernen. Die Mutterlauge verdampfe man nochmals zur Kristallisation, lasse kristallisieren und verdampfe nun die Mutterlauge zur Trockne. Den Rückstand erhitze man zum Schmelzen und lasse erkalten oder gieße das geschmolzene Salz in Stangen aus.

**Vorgang.** Wird Natriumnitrat mit metallischem Blei geschmolzen, so wird letzteres oxydiert und Natriumnitrit gebildet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0227-8 DFG

$$\underset{\text{Natriumnitrat}}{NaNO_3} + \underset{\text{Blei}}{Pb} = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Natrium-nitrit}}{NaNO_2}$$

Das Einleiten von Kohlendioxyd bezweckt, das aufgelöste Blei aus dem Filtrate als Bleikarbonat zu entfernen. Das leichtlösliche Natriumnitrit bleibt nach dem Auskristallisieren des unzersetzten Natriumnitrats in der letzten Mutterlauge.

**Eigenschaften.** Das Natriumnitrit stellt weiße oder schwach gelblich gefärbte, an der Luft feucht werdende Kristallmassen oder Stäbchen dar, die beim Erhitzen am Platindraht die Flamme gelb färben (Natriumflamme) und beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure gelbbraune Dämpfe von Stickstofftrioxyd entwickeln.

$$\underset{\text{Natriumnitrit}}{2\,NaNO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Stickstoff-trioxyd}}{N_2O_3}$$

Es löst sich in etwa 1,5 Teilen Wasser; in Weingeist ist es schwer löslich. Die wässerige Lösung (1 + 9) bläut Lackmuspapier schwach.

**Aufbewahrung.** Das Natriumnitrit ist vorsichtig in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

**Prüfung.**

**1.** Man löse 2 g Natriumnitrit in 18 g Wasser und versetze die Lösung

a) mit Baryumnitratlösung; sie darf nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Schwefelsäure würde eine weiße Trübung von Baryumsulfat erzeugen;

b) mit Silbernitratlösung nach Aufkochen mit überschüssiger Salpetersäure, sie darf nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Beim Aufkochen mit Salpetersäure entweicht Stickstofftrioxyd und wird Natriumnitrat gebildet. Ist Natriumchlorid zugegen, so erzeugt Silbernitrat eine weiße Fällung von Silberchlorid.

**2.** Man übergieße 1 g Natriumnitrit mit 1 g Ammoniumchlorid in einer Porzellanschale mit 5 ccm Wasser und trockne nach dem Lösen auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Natriumnitrit und Ammoniumchlorid setzen sich in Natriumchlorid und Ammoniumnitrit um, und letzteres zerfällt beim Eindampfen in Stickstoff und Wasser.

$$\underset{\text{Natriumnitrit}}{NaNO_2} + \underset{\text{Ammonium-chlorid}}{NH_4Cl} = \underset{\text{Natrium-chlorid}}{NaCl} + \underset{\text{Ammonium-nitrit}}{(NH_4)NO_2}$$

$$\underset{\text{Ammoniumnitrit}}{(NH_4)NO_2} = \underset{\text{Stickstoff}}{2\,N} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Man löse den Rückstand in 10 ccm Wasser und versetze mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung ent-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0228-4 DFG

stehen. Arsenverbindungen würden einen gelben Niederschlag von Arsentrisulfid, Antimonverbindungen einen solchen von Antimontrisulfid, Schwermetallsalze eine dunkle Fällung von Metallsulfid erzeugen.

## Natrium phosphoricum.

*Natriumphosphat. Dinatriumorthophosphat.*

$$Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O.$$

Molekulargewicht = 358,2.

**Darstellung.** 200 g 25 proz. Phosphorsäure erhitze man in einer geräumigen Porzellanschale im Dampfbade, und setze alsdann nach und nach soviel zerriebenes, kristallisiertes Natriumkarbonat zu, bis die heiße Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert. Man wird hierzu wenig mehr als 146 g nötig haben. Man filtriere die Flüssigkeit, verdampfe zur Kristallisation und stelle die Schale zur Kristallisation an einem kühlen Orte. Die ausgeschiedenen Kristalle sammle man auf einem Trichter, lasse die Mutterlauge gut abtropfen, und verdampfe letztere auf die Hälfte, damit sich nach einiger Zeit wiederum Kristalle ausscheiden. Die Kristalle trockne man auf Filtrierpapier ausgebreitet bei gewöhnlicher Temperatur. Die Ausbeute beträgt etwa 150 g.

**Vorgang.** Wird Phosphorsäure mit Natriumkarbonat gesättigt, so geht Natriumphosphat und zwar das zweibasische in Lösung, während Kohlendioxyd entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Phosphorsäure}\\98}}{H_3PO_4} + \underset{\substack{\text{Natriumkarbonat}\\286,16}}{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$= \underset{\substack{\text{Natriumphosphat}\\358,2}}{Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\\text{dioxyd}}}{CO_2}$$

**Eigenschaften.** Das Natriumphosphat stellt farblose, durchscheinende, an trockener Luft verwitternde Kristalle von schwach salzigem Geschmack dar, die bei etwa 40° in ihrem Kristallwasser schmelzen und beim Erhitzen am Platindraht die Flamme gelb färben (Natriumflamme). Es löst sich in etwa 6 Teilen Wasser. Die wässerige Lösung bläut Lackmuspapier und wird durch Phenolphthaleïnlösung gerötet. Sie gibt mit Silbernitratlösung einen gelben Niederschlag von dreibasischem Silberphosphat, das sich in Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit löst.

$$\underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{phosphat}}}{Na_2HPO_4} + \underset{\text{Silbernitrat}}{3\,AgNO_3} = \underset{\text{Silberphosphat}}{Ag_3PO_4} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{2\,NaNO_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0229-2 DFG

**Prüfung.**

**1.** Man betrachte die durch Natriumphosphat gelb gefärbte Flamme durch ein Kobaltglas, wodurch die gelbe Farbe verschwindet. Die Flamme darf nicht oder höchstens vorüber gehend rot gefärbt erscheinen, was Kaliumsalze anzeigen würde.

**2.** Man mische 1 g bei 100° entwässertem und zerriebenem Natriumphosphat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung; es darf im Laufe einer Stunde keine dunklere Färbung entstehen. Sind Arsenverbindungen zugegen, so scheidet sich metallisches Arsen aus.

Chemische Formelgleichung siehe bei Prüfung von Liquor Aluminii acetici No. 1, S. 168.

**3.** Man löse 2 g des Salzes in 38 g Wasser und versetze je 10 ccm

a) mit Silbernitratlösung und erwärme; der entstehende gelbe Niederschlag (siehe oben) darf sich nicht bräunen. Ist Natriumphosphit vorhanden, so reduziert dieses das Silbernitrat beim Erwärmen zu metallischem Silber, das sich dem gelben Silberphosphat beimengt, wodurch letzteres gebräunt wird.

$$\underset{\text{Natrium-phosphit}}{Na_2HPO_3} + \underset{\text{Silbernitrat}}{2\,AgNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natriumphosphat}}{Na_2HPO_4} + \underset{\text{Silber}}{2\,Ag} + \underset{\text{Salpeter-säure}}{2\,HNO_3}$$

b) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen. Schwermetallsalze erzeugen eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

c) mit 3 ccm Salpetersäure und 1 ccm Baryumnitratlösung; es darf innerhalb 3 Minuten nicht getrübt werden. Schwefelsäure würde einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat erzeugen.

d) Man säure mit Salpetersäure an, wobei kein Aufbrausen entstehen darf, herrührend von einer kohlensäuren Verbindung, und versetze mit Silbernitratlösung; es darf innerhalb 3 Minuten höchstens opalisierend getrübt werden. Chloride würden einen weißen Niederschlag von Silberchlorid hervorrufen.

**Aufbewahrung.** Da das Natriumphosphat leicht verwittert, so muß es in einem gut verschlossenen Glase an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht der Phosphorsäure = 98.
Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,16.
Molekulargewicht des Natriumphosphats = 358,2.

**1.** Wieviel kristallisiertes Natriumkarbonat braucht man zur Sättigung von 200 g 25 proz. Phosphorsäure?

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0230-3 DFG

1 Molekül Phosphorsäure braucht 1 Molekül Natriumkarbonat. 200 g 25 proz. Phosphorsäure enthalten 50 g Phosphorsäure.

$$\begin{array}{ccccccc} H_3PO_4 & & Na_2HPO_4 \cdot 10\,H_2O & & H_3PO_4 & & \\ 98 & : & 286{,}16 & = & 50 & : & x \end{array}$$

$$x = 146\text{ g } Na_2HPO_4 \cdot 10\,H_2O.$$

2. Wieviel kristallisiertes Natriumphosphat erhält man von 200 g 25 proz. Phosphorsäure?

1 Molekül Phosphorsäure entspricht 1 Molekül Natriumphosphat.

$$\begin{array}{ccccccc} H_3PO_4 & & Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O & & H_3PO_4 & & \\ 98 & : & 358{,}2 & = & 50 & : & x \end{array}$$

$$x = 182{,}75\text{ g } Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O.$$

## Natrium salicylicum.

*Salicylsaures Natrium. Natriumsalicylat.*

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}$$

Molekulargewicht = 160,04.

**Darstellung.** 20 g Natriumbikarbonat mische man in einer geräumigen Porzellanschale mit 33 g Salicylsäure und setze unter Umrühren ca. 20 g Wasser zu. Nachdem die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat, erwärme man die Mischung auf dem Wasserbade, bis alle Kohlensäure verjagt ist, verdünne eine Probe mit Wasser und prüfe die Reaktion derselben mit empfindlichem blauen Lackmuspapier. Wird dasselbe nicht verändert, so setze man noch etwas Salicylsäure zu, bis eine verdünnte, erwärmte Probe Lackmuspapier schwach rötet. Man verdampfe dann die Lösung bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur möglichst rasch zur Trockne. Die Salzmasse löse man in 240 g Weingeist von 96 % in der Wärme, filtriere noch warm durch ein Filter aus eisenfreiem Filtrierpapier und verdampfe das Filtrat zur Kristallisation. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, lasse gut abtropfen, und trockne sie bei gelinder Wärme in einer Porzellanschale aus. Die Mutterlauge verdampfe man nochmals zur Kristallisation und behandle die Kristalle wie angegeben. Ist die Mutterlauge gefärbt, so behandle man sie mit Tierkohle, filtriere und verdampfe zur Kristallisation.

**Vorgang.** Die Salicylsäure ist eine Oxysäure, d. h. sie besitzt eine Carboxylgruppe, COOH, und eine Hydroxylgruppe, OH. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, primäre und sekundäre. Bei ersteren ist nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe, bei letzteren

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0231-9 DFG

auch noch der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metall vertreten. Das Natriumsalicylat ist das primäre Salz der Salicylsäure und besitzt die Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}$.

Wird Natriumbikarbonat mit Salicylsäure gesättigt, so bildet sich Natriumsalicylat und Kohlendioxyd entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Salicyl äure} \\ 138{,}05}}{C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}} + \underset{\substack{\text{Natrium-} \\ \text{bikarbonat} \\ 84{,}01}}{NaHCO_3} = \underset{\substack{\text{Natriumsalicylat} \\ 160{,}4}}{C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}} + \underset{\substack{\text{Kohlen-} \\ \text{dioxyd}}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Die Lösung muß vor dem Eindampfen zur Kristallisation mit Salicylsäure schwach angesäuert werden, weil bei überschüssigem Alkali das Natriumsalicylat Sauerstoff aus der Luft anzieht und sich dabei braun färbt. Aus diesem Grunde ist auch das Eindampfen zur Kristallisation und das Umkristallisieren aus Weingeist möglichst rasch vorzunehmen. Auch ist darauf zu achten daß die Salicylsäure möglichst rein sei und das Präparat keine Spur von Eisen enthalte, weil nur in diesem Falle ein ungefärbtes Präparat erhalten wird.

**Eigenschaften.** Das Natriumsalicylat stellt weiße, geruchlose, kristallinische Schüppchen von süß salzigem Geschmacke dar, in 1 Teil Wasser und in 6 Teilen Weingeist löslich. Erhitzt man das Salz in einem engen Probierrohre, so entwickelt es weiße, nach Phenol riechende Dämpfe, indem ein Teil Salicylsäure in Carbolsäure und Kohlendioxyd zerfällt, und es bleibt ein kohlehaltiger, mit Säuren aufbrausender, die Flamme gelb färbender Rückstand von Natriumkarbonat zurück.

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}} = \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5 \cdot OH} + \underset{\substack{\text{Kohlen-} \\ \text{dioxyd}}}{CO_2}$$

Die wässerige Lösung des Salzes (1 + 9) scheidet auf Zusatz von Salzsäure weiße, in Äther leicht lösliche Kristalle von Salicylsäure aus.

$$\underset{\text{Natriumsalicylat}}{C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}} + \underset{\substack{\text{Chlor-} \\ \text{wasserstoff}}}{HCl} = \underset{\substack{\text{Natrium-} \\ \text{chlorid}}}{NaCl} + \underset{\text{Salicylsäure}}{C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}}$$

Die wässerige Lösung wird durch Ferrichloridlösung, selbst in starker Verdünnung (1 + 999) blauviolett gefärbt, indem sich Ferrisalicylat bildet.

**Prüfung.**

**1.** Man löse 1 g Natriumsalicylat in 4 g Wasser. Die Lösung sei farblos, nach einigem Stehen höchstens schwach rötlich sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0232-5 DFG

färbend und reagiere schwach sauer. Nur sauer reagierendes Salz gibt farblose Lösungen (siehe oben).

2. Man übergieße 0,1 g des Salzes mit 1 ccm Schwefelsäure; es muß sich ohne Aufbrausen und ohne Färbung auflösen. Aufbrausen würde Natriumkarbonat, eine Bräunung, fremde, organische Stoffe anzeigen.

3. Man löse 2 g des Salzes in 38 g Wasser.

Je 10 ccm der Lösung versetze man

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Metalle, wie Kupfer, Blei, erzeugen eine dunkle Fällung von Metallsulfid;

b) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung erfolgen. Natriumkarbonat oder Natriumsulfat bewirken eine weiße Fällung von Baryumkarbonat bzw. Baryumsulfat. Ersterer Niederschlag ist in Salzsäure löslich, letzterer unlöslich.

c) 4 ccm obiger Lösung vermische man mit 6 ccm Weingeist, säure mit Salpetersäure an und versetze mit Silbernitratlösung; es darf keine Veränderung entstehen. Beim Ansäuern mit Salpetersäure wird Salicylsäure frei, die sich in Weingeist löst. Bei Gegenwart von Natriumchlorid scheidet Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Silberchlorid aus.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht der Salicylsäure = 138,05.
Molekulargewicht des Natriumbikarbonats = 84,01.
Molekulargewicht des Natriumsalicylats = 160,04.

1. Wieviel Salicylsäure braucht man zur Sättigung von 20 g Natriumbikarbonat?

1 Molekül Natriumbikarbonat braucht 1 Molekül Salicylsäure zur Sättigung.

$$\begin{array}{ccccc} NaHCO_3 & & C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right. & & NaHCO_3 \\ 84{,}01 & : & 138{,}05 & = & 20 : x \end{array}$$

$$x = 32{,}86 \text{ g } C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$$

2. Wieviel Natriumsalicylat erhält man von 33 g Salicylsäure?

1 Molekül Salicylsäure entspricht 1 Molekül Natriumsalicylat.

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_4{<}^{OH}_{COOH} & & C_6H_4{<}^{OH}_{COONa} & & C_6H_4{<}^{OH}_{COOH} \\ 138{,}05 & : & 160{,}04 & = & 33 : x \end{array}$$

$$x = 38{,}2 \text{ g } C_6H_4{<}^{OH}_{COONa}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0233-0 DFG

## Sapo kalinus.

*Kaliseife.*

**Darstellung.** 129 g Leinöl und 174 g Kalilauge erwärme man im Wasserbade in einem geräumigen, tiefen Zinn- oder Porzellangefäß unter Umrühren auf etwa 70°. Alsdann setze man 15 g Weingeist zu und erwärme die Mischung unter Umrühren, bis vollständige Verseifung stattgefunden hat, was man daran erkennt, daß eine Probe sich in Wasser und Weingeist klar löst, ohne daß sich Öltröpfchen abscheiden. Das Gewicht der Seife wird dann durch Abdampfen oder durch Zusatz von heißem Wasser auf 300 g gebracht.

**Vorgang.** Das Leinöl besteht zum größten Teil aus den Glyceriden der Leinölsäure neben Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Myristinsäure. Die Leinölsäure ist kein einheitliches Produkt, sondern besteht aus Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, und den beiden isomeren Säuren, der Linolen- und Isolinolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$. Das Linolsäure-Glycerid besitzt die Formel $C_3H_5(C_{18}H_{31}O_2)_3$, das Linolen- und Isolinolensäure-Glycerid die Formel $C_3H_5(C_{18}H_{29}O_2)_3$. Wird das Leinöl mit Kalilauge erwärmt, so entstehen Kalisalze dieser Säuren und Glycerin wird frei.

$$\underset{\text{Linolsäure-Glycerid}}{C_3H_5(C_{18}H_{31}O_2)_3} + \underset{\text{Kalium-hydroxyd}}{3\,KOH} = \underset{\text{Linolsaures Kalium}}{3\,(C_{18}H_{31}KO_2)} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3}$$

Auf gleiche Weise werden die übrigen Glyceride durch Kalilauge zersetzt. Man nennt diesen Vorgang Verseifung. Der Zusatz von Weingeist geschieht, um die Verseifung zu befördern.

Die Kaliseife besteht demnach aus den Kalisalzen der Linolsäure, Linolen- und Isolinolensäure sowie den anderen im Leinöl enthaltenen Säuren, welchen Wasser und Glycerin und eine geringe Menge Kaliumhydroxyd beigemengt sind. Letzteres verwandelt sich nach einiger Zeit in Kaliumkarbonat.

**Eigenschaften.** Die Kaliseife stellt eine gelbbraune, durchsichtige, weiche, schlüpfrige Masse dar, die in 2 Teilen Weingeist und in Wasser klar löslich ist.

**Prüfung.**

**1.** Man löse 10 g Kaliseife in 30 ccm Weingeist und setze 0,5 ccm Normal-Salzsäure zu. Die Lösung muß klar bleiben, andernfalls wäre Kieselsäure oder Harz zugegen.

Versetzt man diese Lösung mit 1 Tropfen Phenolphthaleïnlösung, so darf sie sich nicht rot färben, was der Fall wäre, wenn eine größere Menge Kaliumhydroxyd vorhanden wäre, als durch obige 0,5 ccm Normal-Salzsäure gebunden werden kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0234-6 DFG

2. Zur Gehaltsbestimmung der Fettsäuren löse man 5 g Kaliseife in 100 ccm heißem Wasser in einem Arzneiglase, versetze mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und erwärme so lange im Wasserbade, bis die ausgeschiedenen Fettsäuren klar auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmen. Der erkalteten Flüssigkeit setze man 50 ccm Petroleumbenzin zu, verschließe das Glas und bewege es, bis die Fettsäuren in dem Petroleumbenzin gelöst sind. 25 ccm dieser Lösung lasse man in einem Becherglase bei gelinder Wärme verdunsten und trockne den Rückstand bis zum gleichbleibenden Gewicht bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur. Das Gewicht des Rückstandes muß mindestens 1 g betragen. Es entspricht dieses einem Mindestgehalt von etwa $\frac{100}{2,5} = 40\,\%$ Fettsäuren.

$$\underset{\text{Linolensaures Kalium}}{2\,(C_{18}H_{29}O_2K)} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Linolensäure}}{2\,C_{18}H_{30}O_2} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4}$$

## Sapo medicatus.

*Medizinische Seife.*

**Vorgang.** 120 g Natronlauge erhitze man im Wasserbade in einer Porzellanschale und setze, wenn die Lauge etwa 80° beträgt, unter Umrühren nach und nach ein geschmolzenes Gemenge von 50 g Schweineschmalz und 50 g Olivenöl zu. Man erhitze etwa ½ Stunde unter Umrühren, füge dann 12 g Weingeist hinzu und erhitze unter fortwährendem Umrühren etwa 1 Stunde lang, bis eine ganz gleichmäßige Masse entstanden ist, worauf man portionenweise 200 g heißes Wasser hinzusetzt und weiter erhitzt, nötigenfalls unter Hinzufügen kleiner Mengen Natronlauge, bis sich ein durchsichtiger, zäher Seifenleim gebildet hat, der sich in heißem Wasser ohne Abscheidung von Fett klar löst. Sollte der Seifenleim trübe erscheinen, so setze man noch heißes Wasser zu und erwärme. Verschwindet die Trübung nicht, so fehlt es an Natronlauge und man muß noch etwas Natronlauge zusetzen und weiter erhitzen. Man setze sodann eine filtrierte Lösung von 25 g Kochsalz und 3 g rohem Natriumkarbonat in 80 g Wasser hinzu und erhitze die ganze Masse unter Umrühren weiter, bis sich die Seife vollkommen abgeschieden hat. Die nach dem Erkalten auf der Flüssigkeit schwimmende Masse hebe man von ersterer ab, wasche sie nochmals mit geringer Menge Wasser ab, presse sie vorsichtig aber stark in einem leinenen Tuche aus, zerschneide sie dann in dünne Scheiben und trockne diese im Trockenschranke aus. Zum Gebrauche ist die Seife fein zu pulvern.



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0235-2 DFG

**Vorgang.** Die Fette und Öle sind Gemenge neutraler, zusammengesetzter Äther (Ester) des Glycerins mit Fettsäuren, namentlich der Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure. Werden die Fette oder Öle mit den wässerigen Lösungen ätzender Alkalien erhitzt, so entstehen Alkalisalze der Fettsäuren d. i. Seifen, während das Glycerin in Freiheit gesetzt wird. Eine Seife stellt also ein Gemenge von Alkalisalzen der Fettsäuren dar.

Das Schweineschmalz besteht aus den Estern der Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Dieselben heißen auch Tristearin, Tripalmitin und Triolein. Das Olivenöl besteht aus den Estern der Ölsäure (Triolein), der Palmitinsäure (Tripalmitin) und der Arachinsäure (Triarachin). Beim Erhitzen des Schweineschmalzes und Olivenöls mit Natronlauge bilden sich die Natriumsalze obiger Fettsäuren, während Glycerin in Freiheit gesetzt wird. So entstehen aus dem Ester der Stearinsäure (Tristearin) Natriumstearinat und Glycerin scheidet sich aus.

$$\underset{\text{Tristearin}}{C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{3\ NaOH} = \underset{\text{Natriumstearinat}}{3\ (C_{18}H_{33}O_2)} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3}$$

Dieses Natriumstearinat scheidet sich anfangs beim Erhitzen der Fette mit Natronlauge körnig aus. Die vollständige Verseifung des Fettes erfolgt erst beim Erhitzen mit Weingeist.

Um die Seife vom Glycerin zu befreien, wird der Seifenleim mit einer filtrierten Lösung von Kochsalz und Natriumkarbonat versetzt. Da die Seife in verdünnter Kochsalzlösung unlöslich ist, so scheidet sie sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab.

Der Zusatz von Natriumkarbonat bezweckt, das dem Kochsalz stets beigemengte Magnesiumchlorid als basisches Magnesiumkarbonat zu fällen. Das Magnesiumchlorid würde die Bildung von unlöslicher Magnesiumseife veranlassen.

**Prüfung.**

Die medizinische Seife ist weiß, nicht ranzig und in Wasser und Weingeist löslich. Die Ranzidität erkennt man am Geruche. Ein in Wasser und Weingeist unlöslicher Rückstand könnte von Magnesiumseife herrühren. Eine trübe Lösung im Wasser zeigt unverseiftes Fett an.

2. Man löse 2 g der Seife in 10 ccm Weingeist durch gelindes Erwärmen. Je 5 ccm der warmen Lösung versetze man

a) mit einigen Tropfen Phenolphthaleïnlösung; sie darf nicht gerötet werden. Eine Rötung würde freies Alkali anzeigen;

b) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Eine dunkle Färbung oder Fällung zeigt Metalle, namentlich Kupfer an, die als Metallsulfide gefällt werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0236-8 DFG

## Sirupus Ferri jodati.

*Jodeisensirup.*

Gehalt annähernd 5 Prozent Eisenjodür ($FeJ_2$, Molekulargewicht 309,69) entsprechend annähernd 4,1 Prozent Jod.

**Darstellung.** 2,4 g gepulvertes Eisen übergieße man in einem Kölbchen mit 10 g Wasser und trage unter fortwährendem Umschütteln 8,2 g gepulvertes Jod nach und nach ein. Sollte die Mischung sich stark erwärmen, so tauche man das Kölbchen in kaltes Wasser. Es entsteht eine grünliche Lösung, die man durch ein kleines Filter in 170 g Zuckersirup filtriert. der sich in einem tarierten Glase befindet. Durch Nachwaschen mit Wasser bringe man das Gewicht des Sirups auf 200 g.

**Vorgang.** Kommt Jod bei Gegenwart von Wasser mit überschüssigem gepulverten Eisen zusammen, so geht Eisenjodür in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Eisen}\\55{,}95}}{Fe} + \underset{\substack{\text{Jod}\\2\,.\,126{,}92}}{2\,J} = \underset{\substack{\text{Eisenjodür}\\309{,}69}}{FeJ_2}$$

**Aufbewahrung.** Den Jodeisensirup bewahre man in kleinen Flaschen aus weißem Glase auf und zwar am besten am Sonnenlichte, um die Zersetzung des Eisenjodürs zu verhindern.

**Eigenschaften.** Derselbe ist farblos und hellgrünlich und darf auch beim längeren Aufbewahren höchstens schwach gelblich gefärbt sein.

**Prüfung.**

1. Man verdünne 1 g Jodeisensirup mit etwa 50 g Wasser, säure mit Salpetersäure an und fälle mit Silbernitratlösung in geringem Überschusse. Es scheidet sich Silberjodid aus.

$$\underset{\text{Eisenjodür}}{FeJ_2} + \underset{\text{Silbernitrat}}{2\,AgNO_3} = \underset{\text{Silberjodid}}{2\,AgJ} + \underset{\text{Ferronitrat}}{Fe(NO_3)_2}$$

Den Niederschlag wasche man sorgfältig aus und übergieße ihn mit 5 ccm Ammoniakflüssigkeit und filtriere. Beim Übersättigen des Filtrats mit Salpetersäure darf höchstens eine schwach weißliche Trübung entstehen. Enthält der Sirup Ferrochlorid oder Ferrobromid, so wird durch Silbernitrat Silberchlorid oder Silberbromid gefällt. Diese sind in Ammoniakflüssigkeit löslich und werden beim Übersättigen mit Salpetersäure wieder gefällt. Silberjodid ist in Ammoniakflüssigkeit unlöslich.

2. Man bringe 5 g Jodeisensirup in eine etwa 200 ccm fassende Glasstöpselflasche mit der Vorsicht, daß der Hals und die Wandungen nicht benetzt werden. Sodann füge man 4 g Eisenchloridlösung hinzu, mische durch sanftes Schwenken und lasse das Ge-



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0237-4 DFG

misch 1 bis 1½ Stunde lang gut verschlossen stehen. Das Eisenchlorid wird durch das Eisenjodür zu Eisenchlorür reduziert unter Freiwerden von Jod.

$$\underset{\substack{\text{Eisenjodür}\\ 309{,}69}}{FeJ_2} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{2\,FeCl_3} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{3\,FeCl_2} + \underset{\substack{\text{Jod}\\ 126{,}92}}{J_2}$$

Hierauf verdünne man mit 100 ccm Wasser, füge 10 ccm Phosphorsäure zu und nach dem Umschwenken 1 g Kaliumjodid, und titriere sogleich mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung, indem man gegen Ende Stärkelösung als Indikator zufügt. Das Natriumthiosulfat bindet das ausgeschiedene Jod unter Bildung von Natriumjodid und Natriumtetrathionat.

Formelgleichung siehe bei Prüfung von Liquor Ferri albuminati.

Es darf bis zur Entfärbung nicht weniger als 15,8 ccm und nicht mehr als 16,2 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung gebraucht werden.

1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung enthält 0,024822 g Natriumthiosulfat.

1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bindet 0,012692 g Jod.

15,8 bis 16,2 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung binden 15,8 bis 16,2 × 0,012692 = 0,2005 bis 0,2056 g Jod.

Diese Menge Jod soll in 5 g Jodeisensirup enthalten sein; es entspricht dieses einem Prozentgehalt von 20 × 0,2005 bis 0,2056 = 4,01 bis 4,11 Jod.

**Stöchiometrische Berechnung.**

Atomgewicht des Jods = 126,92.

Molekulargewicht des Eisenjodürs = 309,69.

Wieviel Prozent Eisenjodür enthält der Jodeisensirup, wenn zu 100 g desselben 4,1 g Jod verwendet wird.

2 Atome Jod entsprechen 1 Molekül Eisenjodür.

$$\begin{array}{ccccc} 2\,J & & FeJ_2 & & J \\ 258{,}84 & : & 309{,}69 & = & 4{,}1 \quad x \end{array}$$

$$x = 5\,\%\ \text{Jod.}$$

## Spiritus Aetheris nitrosi.

*Spiritus nitrico-aethereus — Spiritus Nitri dulcis.*

Versüßter Salpetergeist.

**Darstellung.** 150 g Weingeist bringe man in einen hohen Glaszylinder, fülle einen Scheidetrichter mit 90 g Salpetersäure

stelle diesen so in den Zylinder, daß die Abflußöffnung nahe am Ende des Zylinders sich befindet, und öffne nun den Hahn des Scheidetrichters langsam. Sollte der Scheidetrichter kein genügend langes Rohr besitzen, so verbinde man es mit einem Kautschukschlauch. Die Salpetersäure wird sich nun, da sie ein höheres spezifisches Gewicht besitzt als der Weingeist, unter dem Weingeist ansammeln und es werden sich deutlich zwei Schichten der Flüssigkeit zeigen. Man bedecke nun den Glaszylinder mit einem Uhrglase und lasse die Flüssigkeit 2 Tage lang ruhig, ohne zu schütteln, stehen, damit sich die beiden Flüssigkeiten gleichmäßig von selbst mischen. Man bringe dieselbe sodann in eine tubulierte Retorte, welche nur zur Hälfte damit angefüllt sein darf, verbinde die Retorte mittels eines Vorstoßes mit einem Liebigschen Kühler, setze sie in ein Wasserbad und destilliere nun, nachdem man eine Vorlage, in welcher sich 150 g Weingeist befindet, so angelegt hat, daß die Abflußröhre des Kühlers nur ganz wenig in den vorgrlegten Weingeist eintaucht. Die Destillation setze man so lange fort, als noch etwas übergeht. Sollten in der Retorte gelbe Dämpfe auftreten, so unterbreche man ebenfalls die Destillation. Man schüttle nun das Destillat mit gebrannter Magnesia, bis eine abfiltrierte Probe blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet, lasse 24 Stunden lang stehen, filtriere die überschüssige Magnesia ab und destilliere das Filtrat aus dem Wasserbade bei anfangs sehr gelinder Erwärmung. Das Destillat fange man in einer Vorlage auf, welche 60 g Weingeist enthält, und unterbreche die Destillation, sobald das Gesamtgewicht der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit 240 g beträgt.

**Aufbewahrung.** Den Salpetergeist bewahre man in kleinen, ganz gefüllten und gut verschlossenen Gläsern an einem kühlen Orte auf. Durch Einwirkung der Luft findet eine Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure, sowie ein Zerfallen des Äthylnitrits in Weingeist und salpetrige Säure und eine Oxydation der letzteren zu Salpetersäure statt, wodurch das Präparat eine saure Reaktion erhält.

**Vorgang.** Werden Salpetersäure und Weingeist sofort miteinander gemischt, so tritt unter Umständen eine heftige Reaktion ein. Um dieses zu vermeiden, schichtet man beide Flüssigkeiten aufeinander, so daß nur eine allmähliche Mischung derselben von selbst stattfindet. Wird ein Gemisch von Salpetersäure und Weingeist der Destillation unterworfen, so geht anfangs nur ganz reiner Weingeist über, und erst gegen das Ende der Destillation wird ein Teil Weingeist durch die Salpetersäure zu Aldehyd (a) und weiter

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0239-8 DFG

zu Essigsäure (b) oxydiert, während salpetrige Säure entsteht, die mit einem anderen Teil Weingeist salpetrigsauren Äthyläther (Äthylnitrit) (c) bildet.

a) $$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5 \cdot OH} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

b) $$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO_2}$$

c) $$\underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5 \cdot OH} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{HNO_2} = \underset{\text{Äthylnitrit}}{C_2H_5 \cdot NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Außerdem entstehen bei der Destillation Essigsäure-Äthyläther, Ameisensäure, Ameisensäure-Äthyläther, Oxalsäure und Propionitril (Äthylcyanid). Ein Teil Salpetersäure bleibt in der Retorte unverändert zurück. Das Destillat besteht demnach aus unverändertem Weingeist, freier salpetriger Säure und Salpetersäure, Salpetrigsäure-Äthyläther, Essigsäure-Äthyläther, Ameisensäure-Äthyläther, Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure und Propionitril.

Wird das Destillat mit gebrannter Magnesia (Magnesiumoxyd) geschüttelt, so werden die in freiem Zustande befindlichen Säuren, wie salpetrige Säure, Salpetersäure, Essigsäure, Ameisensäure, von der Magnesia gebunden und bleiben bei der Rektifikation zurück, während Weingeist, Salpetrigsäure-Äthyläther, Essigsäure-Äthyläther Ameisensäure-Äthyläther und Aldehyd überdestillieren. Auch das erst bei 97° destillierende Propionitril (Äthylcyanid), $C_2H_5 \cdot CN$, bleibt zum größten Teile zurück.

**Eigenschaften.** Der Salpetergeist stellt eine klare, farblose oder gelbliche Flüssigkeit dar, von ätherischem Geruche und süßlichem, brennendem Geschmacke, völlig flüchtig, mit Wasser klar mischbar. Das spezifische Gewicht ist 0,840 bis 0,850.

Man vermische 5 ccm versüßten Salpetergeist mit 5 ccm Schwefelsäure und überschichte die heiße Lösung mit Ferrosulfatlösung; zwischen beiden Flüssigkeiten entsteht eine braune Zone. Die Schwefelsäure macht nämlich aus dem Salpetrigsäure-Äthyläther die salpetrige Säure frei (a). Diese verwandelt einen Teil Ferrosulfat mit Hilfe von Salzsäure in Ferrisulfat und Ferrichlorid und wird dadurch zu Stickoxyd, das sich mit einem anderen Teil Ferrosulfat zu der braunen Verbindung $FeSO_4 + NO$ vereinigt.

a) $$\underset{\text{Salpetrigsäure-Äthyläther}}{2\,(C_2H_5 \cdot NO_2)} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Äthylsulfat}}{(C_2H_5)_2SO_4} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{2\,HNO_2}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0240-9 DFG

b)
$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{6\,HNO_2}$$
$$= \underset{\text{Ferrisulfat}}{3\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{6\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

**Prüfung.** Man versetze 10 ccm des Präparats mit 0,2 ccm Normal-Kalilauge und tauche in die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier; letzteres darf nicht gerötet werden. Es darf also nicht mehr freie Säure (Essigsäure, Salpetersäure) zugegen sein als obige Menge Normal-Kalilauge zu sättigen vermag.

## Stibium sulfuratum aurantiacum.

*Antimonpentasulfid. Goldschwefel.*

Die Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel:

$$Sb_2S_5.$$

Molekulargewicht = 400,7.

**Darstellung.** 100 g frisch gebrannten Kalk lösche man durch Besprengen m t Wasser und rühre das Pulver mit 300 g Wasser zu einem Kalkbrei an. Nachdem man 280 g Natriumkarbonat in einen eisernen Kessel in 1000 ccm Wasser gelöst und die Lösung zum Kochen gebracht hat, setze man obigen Kalkbrei hinzu, koche einige Minuten und füge hierauf ein inniges Gemenge von 144 g lävigiertem schwarzen Schwefelantimon und 28 g Schwefel hinzu. Man koche dann unter beständigem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers so lange, bis die graue Farbe verschwunden ist und die Flüssigkeit grünlich geworden, worauf man die Flüssigkeit durch ein leinenenes, vorher genäßtes Seihtuch koliert. Den Rückstand koche man nochmals mit 600 g Wasser aus, koliere wiederum und wasche denselben mit heißem Wasser gut aus. Die vereinigten Flüssigkeiten filtriere man und verdampfe das Filtrat ohne Umrühren in eine Porzellanschale, bis ein Tropfen auf eine Porzellanfläche gebracht, nach kurzer Zeit Kristalle abscheidet. Man lasse an einem kalten Ort kristallisieren, sammle die Kristalle auf einem Trichter und wasche sie mit stark verdünnter Natronlauge ab. Die Mutterlauge verdampfe man auf $^2/_3$ ihres Volumens, und lasse sie kristallisieren. Die letzte Mutterlauge gieße man weg.

Nachdem man das Gewicht der noch feuchten Kristalle festgestellt hat, löse man sie in der dreifachen Menge heißen Wassers, filtriere und verdünne das Filtrat mit dem vierfachen Volumen kalten Wassers. Anderseits verdünne man auf 50 g der aufgelösten Kristalle 25 g reine Schwefelsäure mit 500 ccm Wasser, indem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0241-4 DFG

man die Säure in dünnem Strahl unter Umrühren in das Wasser gießt. In diese erkaltete verdünnte Säure gieße man unter stetem Umrühren die Lösung der Kristalle. Die Operation nehme man an einem zugigen Orte im Freien vor, indem sich reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt. Den entstandenen Niederschlag lasse man vor Luftzutritt möglichst geschützt absitzen, gieße sofort die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab, rühre den Niederschlag wieder mit Wasser an, lasse absetzen, gieße die Flüssigkeit wieder ab und wiederhole diese Operation so oft, bis die Flüssigkeit mit Baryumnitratlösung nur mehr schwach getrübt wird. Man bringe den Niederschlag auf ein leinenes, vorher genäßtes Koliertuch und wasche denselben mit Wasser so lange aus, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr zeigt. Man presse dann den Niederschlag aus, breite ihn auf Filtrierpapier aus und trockne ihn an einem lauwarmen Orte vor Licht geschützt. Nach dem Trocknen zerreibe man ihn in einem Porzellanmörser fein. Die Ausbeute beträgt ungefähr 100 g.

**Vorgang.** Wird Natriumkarbonatlösung mit Calciumhydroxyd gekocht, so entsteht unlösliches Calciumkarbonat und Natriumhydroxyd geht in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Natriumkarbonat}\\ 286{,}16}}{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\ \text{karbonat}}}{CaCO_3} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{hydroxyd}\\ 2\,.\,40{,}01}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Wasser}}{10H_2O}$$

Wird in die Lösung von Natriumhydroxyd ein inniges Gemenge von schwarzem Schwefelantimon (Antimontrisulfid) und Schwefel eingetragen und damit gekocht, so geht ein Teil Schwefel mit dem Natrium als Natriumsulfid in Lösung, der andere Teil Schwefel wird in ungebundenem Zustand gelöst, und es wirken nun Natriumsulfid, Schwefel und Antimontrisulfid in der Weise aufeinander, daß das lösliche Sulfosalz Natriumsulfantimoniat, auch Schlippesches Salz genannt entsteht, während ein Teil Antimon als unlösliches Natriummetantimoniat in Rückstand bleibt.

$$\underset{\substack{\text{Antimon-}\\ \text{trisulfid}\\ 9\,.\,336{,}6}}{4\,Sb_2S_3} + \underset{\substack{\text{Schwefel}\\ 8\,.\,32{,}07}}{8\,S} + \underset{\substack{\text{Natriumhydroxyd}\\ 18\,.\,40{,}01}}{18\,NaOH} + \underset{\text{Wasser}}{36\,H_2O}$$

$$= \underset{\substack{\text{Natriumsulfantimoniat}\\ 5\,.\,479{,}62}}{5\,(Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O)} + \underset{\substack{\text{Natriummetanti-}\\ \text{moniat}}}{3\,NaSbO_3}$$

Da das Arsentrisulfid meist arsenhaltig ist, so wird auch das Arsen als Natriumsulfarseniat, $Na_3AsS_4$, gelöst. Da dieses Salz leichter löslich ist als das Natriumsulfantimoniat, so bleibt es beim Kristallsieren des letzteren in der Mutterlauge. Gießt man

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0242-0 DFG

die wässerige Lösung des Natriumsulfantimoniats in verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich Antimonpentasulfid (Goldschwefel) aus, Natriumsulfat geht in Lösung und Schwefelwasserstoff entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Natriumsulfantimoniat}\\ 2\,.\,479{,}62}}{(2\,Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O)} + \underset{\substack{\text{Schwefelsäure}\\ 3\,.\,98{,}09}}{3\,H_2SO_4}$$

$$= \underset{\substack{\text{Antimon-}\\ \text{pentasulfid}\\ 400{,}7}}{Sb_2S_5} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na_2SO_4} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\ \text{wasserstoff}}}{3\,H_2S} + \underset{\text{Wasser}}{18\,H_2O}$$

Enthalten die Kristalle des Natriumsulfantimoniats Natriumsulfarseniat beigemengt, so scheidet sich bei der Fällung auch Arsenpentasulfid aus, das sich dem Antimonpentasulfid beimengt.

**Aufbewahrung.** Der Goldschwefel muß vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefäßen vollkommen trocken aufbewahrt werden. Durch Licht, Luft und Feuchtigkeit erleidet er eine Zersetzung, indem durch Oxydation Antimonoxyd und Schwefelsäure gebildet wird. Der Goldschwefel wird dabei heller und das damit geschüttelte Wasser reagiert sauer.

**Eigenschaften.** Der Goldschwefel stellt ein feines, orangerotes, fast geruchloses Pulver dar Beim Erhitzen in einem engen Probierrohr sublimiert Schwefel und schwarzes Schwefelantimon bleibt zurück.

$$\underset{\substack{\text{Antimon-}\\ \text{pentasulfid}}}{Sb_2S_5} = \underset{\text{Schwefel}}{S_2} + \underset{\substack{\text{Antimon-}\\ \text{trisulfid}}}{Sb_2S_3}$$

**Prüfung.**

**1.** Man lasse 0,5 g Goldschwefel mit 5 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten wässerigen Lösung von Ammoniumkarbonat bei einer Temperatur von 50° bis 60° 2 Minuten unter wiederholtem Umschütteln stehen, filtriere und übersättige das Filtrat mit Salzsäure; es darf innerhalb 6 Stunden keine gelbe, flockige Ausscheidung stattfinden.

Enthält der Goldschwefel Arsenpentasulfid beigemengt (siehe oben beim Vorgang), so löst das Ammoniumkarbonat dieses als Ammoniumsulfarseniat und Ammoniummetarseniat auf (a). Wird diese Lösung mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich Arsenpentasulfid in gelben Flocken aus (b).

a) $$\underset{\substack{\text{Arsen-}\\ \text{pentasulfid}}}{4\,As_2S_5} + \underset{\text{Ammoniumkarbonat}}{9\,[NH_4 \cdot HCO_3 + CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\ O(NH_4)\end{matrix}\right.]}$$

$$= \underset{\text{Ammoniumsulfarseniat}}{5\,(NH_4)_3AsS_3} + \underset{\substack{\text{Ammonium-}\\ \text{metarseniat}}}{3\,(NH_4)AsO_3} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{18\,CO_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{9\,NH_3}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0243-6 DFG

b) $$5\,(NH_4)_3AsS_3 + 3\,(NH_4)AsO_3 + \underset{\text{Schwefelsäure}}{9\,H_2SO_4} =$$

$$\underset{\text{Arsenpentasulfid}}{4\,As_2S_5} + \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{9\,(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{9\,H_2O}$$

**2.** Man schüttle 1 g Goldschwefel mit 20 ccm Wasser, filtriere, und versetze das Filtrat

a) mit Silbernitratlösung; es darf nur schwache Trübung entstehen. Salzsäure würde eine weiße Trübung von Silberchlorid erzeugen;

b) mit Baryumnitratlösung; es darf nur schwach getrübt werden; Schwefelsäure würde eine weiße Fällung von Baryumsulfat erzeugen.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,16.
Atomgewicht des Schwefels = 32,07.
Molekulargewicht des Antimontrisulfids = 336,6.
Molekulargewicht des Natriumhydroxyds = 40,01.
Molekulargewicht des Natriumsulfantimoniats = 479,62
Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,09.
Molekulargewicht des Antimonpentasulfids = 400,7.

**1.** Wieviel Natriumhydroxyd und wieviel Schwefel ist nötig, um 144 g Antimontrisulfid in Natriumsulfantimoniat und Natriummetantimoniat zu verwandeln?

2 Moleküle Antimontrisulfid brauchen 9 Moleküle Natriumhydroxyd und 4 Moleküle Schwefel.

$$2\,Sb_2S_3 \quad 9\,NaOH \quad Sb_2S_3$$
$$673{,}2 \;:\; 360.09 = 144 : x$$
$$x = 77\text{ g } NaOH.$$
$$2\,Sb_2S_3 \quad 4\,S \quad Sb_2S_3$$
$$673{,}2 \;:\; 128{,}28 = 144 : x$$
$$x = 27{,}44\text{ g } S.$$

**2.** Wieviel kristall. Natriumkarbonat braucht man zur Gewinnung von 77 g Natriumhydroxyd?

1 Molekül Natriumkarbonat entspricht 2 Molekülen Natriumhydroxyd.

$$2\,NaOH \quad Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O \quad NaOH$$
$$80{,}02 \;:\; 286{,}16 = 77 : x$$
$$x = 275{,}3\text{ g } Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O.$$

**3.** Wieviel Natriumsulfantimoniat erhält man theoretisch von 144 g Antimontrisulfid?

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0244-2 DFG

4 Molekülen Antimontrisulfid entsprechen 5 Moleküle Natriumsulfantimoniat.

$$4\,Sb_2S_3 \quad 5\,(Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O) \quad Sb_2S_3$$
$$1346{,}4 \quad : \quad 2003{,}5 \quad = \quad 144 : x$$
$$x = 214{,}3\text{ g } Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O.$$

**4.** Wieviel 96 proz. Schwefelsäure braucht man zur Zersetzung von 50 g Natriumsulfantimoniat?

2 Molekülen Natriumsulfantimoniat brauchen 3 Moleküle Schwefelsäure.

$$2\,(Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O) \quad 3\,H_2SO_4$$
$$959{,}24 \quad : \quad 294{,}27 \quad = \quad 50 : x$$
$$x = 15{,}34\text{ g } H_2SO_4.$$

Diese Menge Schwefelsäure entspricht $\frac{15{,}34 \cdot 100}{96} = 16$ g 96 proz. Schwefelsäure.

**5.** Wieviel Antimonpentasulfid erhält man theoretisch von 144 g Antimontrisulfid?

4 Moleküle Antimontrisulfid entsprechen 5 Molekülen Natriumsulfantimoniat und 2 Moleküle des letzteren 1 Molekül Antimonpentasulfid. Es entsprechen daher 8 Moleküle Antimontrisulfid 5 Molekülen Antimonpentasulfid.

$$8\,Sb_2S_3 \quad 5\,Sb_2S_5 \quad Sb_2S_3$$
$$2692{,}8 \quad : \quad 2003{,}5 \quad = \quad 144 : x$$
$$x = 107{,}9\text{ g } Sb_2S_5.$$

## Sulfur depuratum.

*Sulfur lotum. Flores sulfuris loti. Gereinigter Schwefel. Gewaschener Schwefel.*

**S.**

Atomgewicht = 32,07.

**Darstellung.** 1000 g frisch gesiebte Schwefelblumen rühre man in einer Schüssel mit 200 g heißem Wasser mit einem hölzernen Pistill zu einem Brei an, bringe denselben in einen Steintopf, vermische ihn noch mit 500 g Wasser und 100 g Ammoniakflüssigkeit, lasse unter öfterem Durchmischen einen Tag lang stehen, bringe die breiige Masse auf ein leinenes Kolatorium oder einen Spitzbeutel und wasche den Schwefel so lange mit destilliertem Wasser aus, bis die abfließende Flüssigkeit rotes Lackmuspapier nicht mehr bläut. Man lasse dann die Flüssigkeit abfließen, presse den Schwefel gelinde aus, breite ihn in dünnen Schichten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0245-8 DFG

aus und trockne ihn bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur aus. Nach dem Trocknen schlage man ihn durch ein Sieb und bewahre ihn in gut verschlossenen Gefäßen vor Licht geschützt auf.

**Vorgang.** Die Schwefelblumen enthalten stets Schwefelsäure sowie meist Arsen, sowohl in Form von Arsentrisulfid wie als Arsenigsäureanhydrid. Die mechanisch beigemengten Stoffe werden durch Absieben entfernt. Die Schwefelsäure, entstanden durch Oxydation der den Schwefelblumen anhängenden schwefligen Säure, sowie die Arsenverbindungen werden durch Maceration mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit entfernt. Die Schwefelsäure verbindet sich nämlich mit dem Ammoniak zu Ammoniumsulfat (a) das Arsentrisulfid zu Ammoniumsulfarsenit und Ammoniumarsenit (b), die Arsenigsäure zu Ammoniumarsenit (c). Alle diese Verbindungen sind in Wasser löslich und werden durch Auswaschen entfernt.

a) $$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3} = \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{(NH_4)_2SO_4}$$

b) $$\underset{\text{Arsentrisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{6\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Ammoniumsulfarsenit}}{(NH_4)_3AsS_3} + \underset{\text{Ammoniumarsenit}}{(NH_4)_3AsO_3}$$

c) $$\underset{\text{Arsenigsäureanhydrid}}{As_2O_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{6\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Ammoniumarsenit}}{2\,(NH_4)_3AsO_3}$$

**Aufbewahrung.** Da der gereinigte Schwefel im feuchten Zustande in nicht gut verschlossenen Gefäßen dem direkten Lichte ausgesetzt bald wieder Spuren von schwefliger Säure und Schwefelsäure zeigt, so muß derselbe vollkommen ausgetrocknet in gut verschlossenen Gefäßen vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Der gereinigte Schwefel stellt ein feines, gelbes, trocknes Pulver dar, ohne Geruch und Geschmack.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt er mit wenig leuchtender blauer Flamme unter Entwicklung eines stechend riechenden Gases von Schwefeldioxyd.

**Prüfung.**

**1.** Man erwärme 1 g Schwefel mit 10 g Natronlauge gelinde; es muß vollständige Lösung erfolgen, indem sich Natriumpentasulfid und Natriumthiosulfat bildet.

$$\underset{\text{Schwefel}}{12\,S} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{6\,NaOH} = \underset{\text{Natriumpentasulfid}}{2\,Na_2S_5} + \underset{\text{Natriumthiosulfat}}{Na_2S_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

**2.** Man befeuchte eine kleine Menge Schwefel mit Wasser und bringe den Brei auf blaues Lackmuspapier; dasselbe darf nicht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0246-4 DFG

gerötet werden. Letzteres wäre der Fall, wenn Schwefelsäure zugegen wäre.

**3.** Man schüttle 1 g gereinigten Schwefel mit 20 ccm 35° bis 40° warme Ammoniakflüssigkeit, lasse das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln 1 Stunde lang stehen, filtriere und säure das Filtrat mit Salzsäure an. Es darf weder gelb gefärbt noch getrübt werden.

Enthält der Schwefel Arsentrisulfid, so löst sich dieses beim Behandeln mit Ammoniak als Ammoniumsulfarsenit und Ammoniumarsenit auf. (Formel siehe beim Vorgang.) Wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, so scheidet sich Arsentrisulfid unter Gelbfärbung der Flüssigkeit aus.

$$\underset{\text{Ammonium-sulfarsenit}}{(NH_4)_3AsS_3} + \underset{\text{Ammonium-arsenit}}{(NH_4)_3AsO_3} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff}}{6HCl} = \underset{\text{Arsen-trisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Ammonium-chlorid}}{6NH_4Cl} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O}$$

**4.** Man versetze obiges mit Salzsäure angesäuertes und dabei klar und farblos gebliebenes Filtrat (Nr. 3) mit etwa ½ Volumen Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine gelbe Färbung oder Fällung entstehen.

Enthält der Schwefel Arsenigsäure anhydrid, so löst sich dieses beim Behandeln des Schwefels mit Ammoniak als Ammoniumarsenit auf. (Formel siehe beim Vorgang.) Wird das angesäuerte Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so scheidet sich gelbes Arsentrisulfid aus.

$$\underset{\text{Ammoniumarseniat}}{2\,(NH_3)_3AsO_3} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{3\,H_2S} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff}}{6\,HCl} = \underset{\text{Arsen-trisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Ammonium-chlorid}}{6\,NH_4Cl} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}.$$

## Sulfur praecipitatum.

*Lac sulfuris. Gefällter Schwefel. Schwefelmilch.*

**S.**

Atomgewicht = 32,07.

**Darstellung.** In einem eisernen Kessel bringe man 100 g frisch gebrannten Kalk und lösche denselben durch Besprengen mit Wasser, worauf man das Pulver mit 600 g Wasser zu einem Brei anrührt. Zu diesem füge man 200 g gereinigten Schwefel und 2000 g Wasser hinzu und koche unter beständigem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers 1 Stunde lang, worauf man durch einen Spitzbeutel koliert und den Rückstand nochmals mit 1200 g Wasser ½ Stunde lang kocht. Man bringe nun die Flüssigkeit samt den ungelösten Rückstand in den Spitzbeutel, wasche den Rückstand mit heißem Wasser gut aus, lasse die vereinigten Flüssig-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0247-0 DFG

keiten in einem gut verschlossenen Glase einige Tage zum Absetzen stehen und filtriere. Das Filtrat bringe man mit Wasser auf etwa 4800 g und füge zu der Flüssigkeit an einem freien, zugigen Orte unter Umrühren allmählich etwa 265 g Salzsäure, welche man zuvor mit 500 g Wasser verdünnt hat, hinzu mit der Vorsicht, daß die über dem ausgeschiedenen Schwefel stehende Flüssigkeit noch hellgelb erscheint und noch alkalisch reagiert. Nachdem sich der Schwefel abgesetzt hat, gieße man die überstehende Flüssigkeit sofort ab, wasche den Schwefel zuerst durch Dekantieren mehrere Male aus, bringe ihn auf ein Kolatorium oder in einen Spitzbeutel und wasche denselben so lange mit Wasser aus, bis die abfließende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert und mit Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Ist dieses der Fall, so presse man den Schwefel aus und trockne ihn bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur. Die Ausbeute beträgt ungefähr 120 g.

**Vorgang.** Wird gebrannter Kalk mit Wasser gelöscht, so bildet sich Calciumhydroxyd.

$$\underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{oxyd}\\56{,}09}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{hydroxyd}}}{Ca(OH)_2}$$

Wird Calciumhydroyxd mit Schwefel und Wasser gekocht, so entsteht zuerst Calciumpentasulfid und Calciumthiosulfat.

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{3\,Ca(OH)_2} + \underset{\substack{\text{Schwefel}\\12\,.\,32{,}07}}{12\,S} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{pentasulfid}\\\text{entspr. 10 At. S}\\=\,10\,.\,32{,}07}}{2\,CaS_5} + \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{thiosulfat}}}{CaS_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Bei längerem Kochen setzt sich ein Teil des Calciumthiosulfats in Calciumsulfit und Schwefel um (a). Ein Teil des Calciumsulfits oxydiert sich zu Calciumsulfat, das sich ausscheidet.

a) $$\underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{thiosulfat}}}{CaS_2O_3} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{sulfit}}}{CaSO_3} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

b) $$\underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{sulfit}}}{CaSO_3} + \underset{\substack{\text{Sauer-}\\\text{stoff}}}{O} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{sulfat}}}{CaSO_4}$$

Die rotgelbe Flüssigkeit enthält also Calciumpentasulfid, Calciumthiosulfat und Calciumsulfit gelöst.

Enthält der Schwefel Arsentrisulfid, so bildet sich beim Kochen mit Calciumhydroxyd Calciumsulfarseniat, welches in Lösung geht.

$$\underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{hydroxyd}}}{9Ca(OH)_2} + \underset{\text{Schwefel}}{16S} + \underset{\substack{\text{Arsen-}\\\text{trisulfid}}}{2As_2S_3} = \underset{\text{Calciumsulfarseniat}}{2[Ca_3(AsS_4)_2]} + \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{thiosulfat}}}{3CaS_2O_3} + \underset{\text{Wasser}}{9H_2O}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0248-6 DFG

Versetzt man die Flüssigkeit so lange mit verdünnter Salzsäure, daß dieselbe noch schwach gelblich erscheint und noch alkalisch reagiert, so wird nur das Calciumpentasulfid zerlegt, während das Calciumthiosulfat und auch das etwa vorhandene Calciumsulfarseniat unzerlegt bleiben. Das Calciumpentasulfid wird durch die Salzsäure in der Weise zerlegt, daß Schwefel abgeschieden wird, Schwefelwasserstoff entweicht und Calciumchlorid in Lösung bleibt.

$$\underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{pentasulfid}\\2\,.\,200{,}44}}{2\,CaS_5} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}\\4\,.\,36{,}47}}{4\,HCl} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{chlorid}}}{2\,CaCl_2} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{wasserstoff}}}{2\,H_2S} + \underset{\substack{\text{Schwefel}\\8\,.\,32{,}07}}{8\,S}$$

Man muß die verdünnte Säure in die rotgelbe Flüssigkeit schütten und nicht umgekehrt, weil sich in letzterem Falle sehr übelriechende, ölige Polyschwefelwasserstoffe ausscheiden würden

Fährt man mit dem Zusatz von Salzsäure so lange fort, bis die Flüssigkeit sauer reagiert, so wird auch das Calciumthiosulfat in der Weise zerlegt, daß sich Schwefel abscheidet und Schwefeldioxyd bildet (a). Letzteres setzt sich aber mit dem gleichzeitig in der Flüssigkeit vorhandenen Schwefelwasserstoffe in Wasser und Schwefel um (b).

a) $$\underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{pentasulfid}}}{CaS_2O_3} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}}}{2\,HCl} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{chlorid}}}{CaCl_2} + \underset{\substack{\text{Schwe-}\\\text{fel}}}{S} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{dioxyd}}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

b) $$\underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{dioxyd}}}{SO_2} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{wasserstoff}}}{2\,H_2S} = \underset{\text{Schwefel}}{3\,S} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Der auf diese Weise sich ausscheidende Schwefel ist aber weich und klumpig zusammengeballt, und würde den aus Calciumpentasulfid abgeschiedenen verschlechtern. Man vermeidet die Abscheidung letzteren Schwefels.

Enthält die Flüssigkeit Calciumarseniat, so wird auch dieses zerlegt, wenn man Salzsäure bis zur sauren Reaktion zufügt, indem sich Arsentrisulfid ausscheidet, das sich dem gefällten Schwefel beimengt.

$$\underset{\text{Calciumarseniat}}{Ca_3(AsO_4)_2} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}}}{6\,HCl} = \underset{\substack{\text{Arsen-}\\\text{trisulfid}}}{As_2S_3} + \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{chlorid}}}{3\,CaCl_2} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{wasserstoff}}}{3\,H_2S}$$

**Aufbewahrung.** Der gefällte Schwefel muß vollkommen trocken in einem gut verschlossenen Glase vor Sonnenlicht möglichst geschützt aufbewahrt werden; bei mangelhafter Aufbewahrung nimmt er saure Reaktion an, indem sich Spuren von Schwefeldioxyd und Schwefelsäure bilden.

**Eigenschaften.** Der gefällte Schwefel stellt ein feines, gelblichweißes, in Schwefelkohlenstoff leicht lösliches, nicht kristallinisches

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0249-4 DFG

Pulver dar, das beim Erhitzen an der Luft mit wenig leuchtender blauer Farbe unter Entwicklung eines stechend riechenden Gases von Schwefeldioxyd verbrennt.

**Prüfung.**

**1.** Man rühre eine kleine Menge des Präparats mit Wasser zu einem Brei an und bringe diesen auf blaues Lackmuspapier; dasselbe darf sich nicht röten. Letzteres ist der Fall, wenn der Schwefel Spuren von Schwefelsäure enthält.

**2.** Man schüttle 1 g gefällten Schwefel mit 10 ccm Wasser von 40° bis 50°, filtriere und versetze das Filtrat

a) mit Bleiacetatlösung; es darf keine Veränderung entstehen. Eine Schwärzung würde Schwefelwasserstoff anzeigen, indem sich Bleisulfid ausscheidet.

$$\underset{\text{Bleiacetat}}{Pb(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Bleisulfid}}{PbS} + \underset{\text{Essigsäure}}{2\,C_2H_4O_2}$$

b) mit Silbernitratlösung; es darf höchstens opalisierend getrübt werden, andernfalls wäre Salzsäure zugegen.

**3.** Man schüttle 1 g gefällten Schwefel mit 20 ccm 35° bis 40° warmer Ammoniakflüssigkeit, lasse das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln 1 Stunde lang stehen und filtriere.

a) Das Filtrat säure man mit Salzsäure an; es darf sich nicht gelb färben.

Enthält das Präparat Arsentrisulfid beigemengt, so löst sich dieses beim Behandeln mit Ammoniak als Ammoniumsulfarsenit und Ammoniumarsenit auf (a). Wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, indem sich Arsentrisulfid wieder ausscheidet (b).

a) $$\underset{\text{Arsentrisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{6\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Ammoniumsulfarsenit}}{(NH_4)_3AsS_3} + \underset{\text{Ammoniumarsenit}}{(NH_4)_3AsO_3}$$

b) $$\underset{\text{Ammoniumsulfarsenit}}{(NH_4)_3AsS_3} + \underset{\text{Ammoniumarsenit}}{(NH_4)_3AsO_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl}$$
$$= \underset{\text{Arsentrisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{6\,NH_4Cl} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

b) Man versetze obiges, mit Salzsäure angesäuertes und dabei klar und farblos gebliebenes Filtrat mit etwa ½ Volumen Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine gelbe Färbung oder Fällung eintreten.

Enthält das Präparat Arsenigsäureanhydrid, so löst sich dieses beim Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit als Ammoniumarsenit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0250-4 DFG

auf (a) und aus dem Filtrate scheidet Schwefelwasserstoff gelbes Arsentrisulfid aus (b).

a) $$\underset{\text{Arsenigsäureanhydrid}}{As_2O_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{6\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Ammoniumarsenit}}{2\,(NH_4)_3AsO_3}$$

b) $$\underset{\text{Ammoniumarsenit}}{2\,(NH_4)_3AsO_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{3\,H_2S} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl} = \underset{\text{Arsentrisulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Ammoniumchlorid}}{6\,NH_4Cl} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$

**4.** Man verbrenne 1 g gefällten Schwefel in einem tarierten Tiegel; es darf höchstens 0,005 g Rückstand bleiben. Ein größerer Rückstand zeigt organische Beimengungen an.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Schwefels = 32,07.
Molekulargewicht des Calciumoxyds = 56,09.
Molekulargewicht des Calciumpentasulfids = 200,44.
Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,47.

**1.** Wieviel Calciumoxyd ist nötig, um 200 g Schwefel aufzulösen?

4 Atome Schwefel brauchen 1 Molekül Calciumhydroxyd, entsprechend 1 Molekül Calciumoxyd.

$$\begin{array}{ccccc} 4\,S & & CaO & & S \\ 128{,}28 & : & 56{,}09 & = & 200 : x \end{array}$$
$$x = 87{,}4\ g\ CaO.$$

**2.** Wieviel Calciumpentasulfid geben 200 g Schwefel?

6 Atome Schwefel geben 1 Molekül Calciumpentasulfid.

$$\begin{array}{ccccc} 6\,S & & CaS_5 & & S \\ 192{,}42 & : & 200{,}44 & = & 200 : x \end{array}$$
$$x = 208{,}3\ CaS_5.$$

**3.** Wieviel Salzsäure braucht man zur Zersetzung von 208,3 g Calciumpentasulfid?

1 Molekül Calciumpentasulfid braucht 2 Moleküle Chlorwasserstoff zur Zersetzung.

$$\begin{array}{ccccc} CaS_5 & & 2\,HCl & & CaS_5 \\ 200{,}44 & : & 72{,}94 & = & 208{,}3 : x \end{array}$$
$$x = 75{,}8\ g\ HCl.$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht $4 \times 75{,}8 = 303{,}2$ g 25 proz. Salzsäure.

**4.** Wieviel gefällten Schwefel erhält man von 200 g Schwefel?

12 Atome Schwefel geben 2 Moleküle Calciumpentasulfid, entsprechend 10 Atomen Schwefel, und aus 2 Molekülen Calcium-



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0251-0 DFG

pentasulfid werden 8 Atome Schwefel gefällt (siehe chemische Gleichungen beim Vorgang).

$$\begin{array}{ccccc} 12\,S & & 8\,S & & S \\ 384{,}84 & : & 256{,}56 & = & 200 : x \\ x = 133{,}3\,g\ S. & & & & \end{array}$$

## Tartarus natronatus.

*Kalium-Natrium tartaricum. Sal polychrestum Seignetti. Kaliumnatriumtartrat. Seignettesalz.*

$$C_4H_4KNaO_6 + 4\,H_2O = \left.\begin{array}{l} CH(OH) - CO \cdot OK \\ | \\ CH(OH) - CO \cdot ONa \end{array}\right\} + 4\,H_2O.$$

Molekulargewicht = 282,20.

**Darstellung.** 200 g kristallisiertes Natriumkarbonat löse man in 1500 g Wasser unter Erwärmen, bringe die Lösung in einer Porzellanschale oder einem zinnernen Gefäße zum Kochen und setze nach und nach in kleinen Portionen 250 g feingepulverten, gereinigten Weinstein hinzu, so daß die Flüssigkeit noch alkalisch reagiere. Nachdem die Kohlensäure durch Kochen entfernt ist, verdünne man die Flüssigkeit in einem Topfe mit 800 g Wasser und lasse sie 2 Tage an einem kühlen Orte zum Absetzen des Calciumkarbonats stehen. Man filtriere sodann, dampfe das Filtrat so weit ein, daß ein herausgenommener Tropfen auf einer Glasplatte mit einem Glasstabe umgerührt, Kriställchen abscheidet, worauf man kristallisieren läßt. Um schön ausgebildete und große Kristalle zu erhalten, darf die Lösung beim Kristallisieren nicht zu konzentriert sein. Die Kristalle bringe man auf einen Trichter, lasse gut abtropfen, breite sie auf Fließpapier aus und lasse sie bei gewöhnlicher Temperatur trocknen.

Die Mutterlauge verdampfe man wieder zur Kristallisation und behandle die Kristalle, wenn sie farblos sind, wie oben. Man verdampfe die Mutterlauge so oft zur Kristallisation, als man noch farblose Kristalle erhält.

Um aus der letzten Mutterlauge den Weinstein wieder abzuscheiden, verdünne man sie bis zum spezifischen Gewichte 1,162 und füge zu 100 Teilen derselben 16 Teile 25 proz. Salzsäure unter Umrühren zu. Den ausgeschiedenen Weinstein sammle man nach einiger Zeit, und wasche ihn mit wenig kaltem destillierten Wasser, bis die Flüssigkeit mit Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird.

**Vorgang.** Der Weinstein ist saures Kaliumtartrat, in welchem von den zwei vertretbaren Wasserstoffatomen der Weinsäure nur

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0252-6 DFG

eines durch Kalium vertreten ist. Er besitzt die Formel $C_4H_5KO_6$. Wird Natriumkarbonat mit saurem Kaliumtartrat gesättigt, so wird das zweite vertretbare Wasserstoffatom der Weinsäure durch Natrium vertreten, und man erhält das Doppelsalz: Kaliumnatriumtartrat.

$$\underset{\substack{\text{Saures}\\\text{Kaliumtartrat}\\2\,.\,188{,}14}}{2\,C_4H_5KO_6} + \underset{\substack{\text{Natriumkarbonat}\\286{,}16}}{Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O}$$

$$= \underset{\substack{\text{Kaliumnatriumtartrat}\\2\,.\,282{,}20}}{2\,(C_4H_4KNaO_6 \cdot 4\,H_2O)} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\\text{dioxyd}}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Da der käufliche Weinstein stets Calciumtartrat enthält, welches beim Sättigen mit Natriumkarbonat als Calciumkarbonat gefällt wird, so neutralisiert man die Natriumkarbonatlösung nicht vollkommen mitWeinstein und läßt die verdünnte, schwach alkalisch reagierende Lauge einige Tage an einem kühlen Orte zur Abscheidung des Calciumkarbonats stehen. Auch muß die Kohlensäure vollständig durch Kochen vertrieben werden, weil das Calciumkarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich ist.

$$\underset{\text{Calciumtartrat}}{C_4H_4CaO_6} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{karbonat}}}{Na_2CO_3} = \underset{\substack{\text{Calcium-}\\\text{karbonat}}}{CaCO_3} + \underset{\text{Natriumtartrat}}{C_4H_4Na_2O_6}$$

Wird die letzte Mutterlauge mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich saures Kaliumtartrat aus und Natriumchlorid geht in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Kaliumnatrium-}\\\text{tartrat}}}{C_4H_4KNaO_6} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}}}{HCl} = \underset{\text{Saures Kalium-tartrat}}{C_4H_5KO_6} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\\text{chlorid}}}{NaCl}$$

**Aufbewahrung.** Da die Kristalle des Seignettesalzes an trockner Luft etwas verwittern, so bewahre man sie in einem gläsernen oder porzellanenen Gefäße gut verschlossen auf.

**Eigenschaften.** Das Seignettesalz stellt farblose, durchsichtige Säulen von mild salzigem Geschmacke dar, löslich in 1,4 Teilen Wasser bei Zimmertemperatur zu einer gegen Phenolphthaleïnlösung neutralen Flüssigkeit.

Im Wasserbade schmelzen die Kristalle zu einer farblosen Flüssigkeit; diese verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen unter Wasserverlust und Entwicklung von Karamelgeruch in eine grauschwarze Masse, ein Gemenge von Kohle, Kalium- und Natriumkarbonat. Diese bläut befeuchtetes Lackmuspapier und färbt beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme gelb (Natriumflamme).

Man löse 1 g des Salzes in 10 ccm Wasser und schüttle die Lösung mit 5 ccm verdünnter Essigsäure; es scheidet sich ein



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0253-2 DFG

weißer, kristallinischer Niederschlag von saurem Kaliumtartrat aus und Natriumacetat ist in Lösung.

$$\underset{\text{Kaliumnatrium-tartrat}}{C_4H_4KNaO_6} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} = \underset{\text{Saures Kalium-tartrat}}{C_4H_5KO_6} + \underset{\text{Natrium-acetat}}{C_2H_3NaO_2}$$

**Prüfung.**

**1.** Man gieße die Flüssigkeit von obigem Niederschlag ab, verdünne sie mit der gleichen Menge Wasser und füge 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung zu; es darf innerhalb 1 Minute keine Veränderung entstehen. Ist Calciumtartrat zugegen, so scheidet sich ein weißer Niederschlag von Ammoniumoxalat aus.

$$\underset{\text{Calciumtartrat}}{C_4H_4CaO_6} + \underset{\text{Ammoniumoxalat}}{(NH_4)_2C_2O_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$
$$= \underset{\text{Calciumoxalat}}{CaC_2O_4 \cdot H_2O} + \underset{\text{Ammoniumtartrat}}{C_4H_4(NH_4)_2O_6}$$

**2.** Man löse 3 g des Präparats in 57 g Wasser.

Je 10 ccm dieser Lösung versetze man

A. mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Eine dunkle Färbung oder Fällung würde Metalle, Kupfer, Blei, anzeigen, indem sich Metallsulfid ausscheidet.

B. 30 ccm der Lösung säure man mit 12 bis 15 Tropfen Salpetersäure an, wobei sich saures Kaliumtartrat ausscheidet, das durch Filtrieren entfernt wird, und Natriumnitrat ist in Lösung.

Formel ganz analog wie bei Zusatz von Essigsäure; siehe oben.

Je 10 ccm des Filtrats versetze man

a) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung eintreten. Bei Gegenwart eines Sulfats scheidet sich ein weißer Niederschlag von Baryumsulfat aus;

b) mit Silbernitratlösung; es darf höchstens opalisierende Trübung eintreten. Chloride erzeugen eine weiße Fällung von Silberchlorid.

**3.** Man zerreibe einige Kristalle des Salzes, übergieße sie mit Natronlauge und erwärme; es darf sich kein Geruch nach Ammoniak entwickeln. Ist eine Ammoniumverbindung zugegen, so setzt das Natriumhydroxyd das Ammoniak in Freiheit.

$$\underset{\text{Kaliumammoniumtartrat}}{C_4H_4K(NH_4)O_6} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{NaOH} = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Kaliumnatrium-tartrat}}{C_4H_4KNaO_6} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des sauren Kaliumtartrats = 188,14.
Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,16.
Molekulargewicht des Kaliumnatriumtartrats = 282,20.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0254-8 DFG

1. Wieviel saures Kaliumtartrat braucht man zur Sättigung von 200 g kristallisiertem Natriumkarbonat?

1 Molekül Natriumkarbonat braucht 2 Moleküle saures Kaliumtartrat.

$$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O \quad 2\,C_4H_5KO_6 \quad Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$$
$$286{,}16 \quad : \quad 376{,}8 \quad = \quad 200 : x$$
$$x = 263{,}3\text{ g } C_4H_5KO_6.$$

In der Praxis wendet man etwas weniger an, um den Kalkgehalt des Weinsteins zu fällen.

2. Wieviel Kaliumnatriumtartrat erhält man theoretisch von 250 g saurem Kaliumtartrat?

1 Molekül saures Kaliumtartrat entspricht 1 Molekül Kaliumnatriumtartrat.

$$C_4H_5KO_6 \quad C_4H_4KNaO_6 \cdot 4\,H_2O \quad C_4H_5KO_6$$
$$188{,}4 \quad : \quad 282{,}20 \quad = \quad 250 : x$$
$$x = 374{,}4\text{ g } C_4H_4KNaO_6 \cdot 4\,H_2O.$$

In der Praxis beträgt die Ausbeute etwas weniger, weil die letzte Mutterlauge meist gefärbte Kristalle liefert, die nicht verwendet werden.

## Tartarus stibiatus.

*Stibio-Kalitartaricum. — Brechweinstein.*
*Kalium-Antimonyltartrat.*

$$C_4H_4K(SbO)O_6 \cdot {}^1/_2H_2O = \begin{array}{l} CH(OH) \cdot COOK \\ | \\ CH(OH) \cdot COO(SbO) \end{array} \cdot {}^1/_2H_2O$$

Molekulargewicht = 332,3.

**Darstellung.** 200 g rohe Salzsäure von 0,16 spezifischem Gewicht (32 proz.) bringe man mit 50 g feingepulvertes, schwarzes Schwefelantimon in einen geräumigen Kolben, setze denselben auf ein Sandbad und erhitze an einem zugigen Orte zuerst gelinde, dann stärker, so lange, bis Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet. Ist dieses nicht mehr der Fall, so füge man vorsichtig in kleinen Portionen 20 g Salpetersäure hinzu und erwärme, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen. Man lasse dann die Flüssigkeit absetzen, gieße sie ab, und filtriere die Flüssigkeit durch Glaswolle in eine tubulierte Retorte. Die Retorte setze man auf ein Sandbad und destilliere so lange, bis einige Tropfen des Destillats mit Wasser vermischt eine Trübung erzeugen.

Den Destillationsrückstand wiege man und gieße ihn unter Umrühren in die 20 fache Menge heißen Wassers. Den entstandenen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0255-4 DFG

Niederschlag lasse man absetzen, gieße die überstehende Flüssigkeit ab, rühre den Niederschlag wiederum mit heißem Wasser an, lasse absetzen, und wasche den Niederschlag auf diese Weise noch ein paar Mal aus. Zuletzt bringe man ihn noch feucht in eine Porzellanschale, erwärme im Wasserbade und füge unter Umrühren so viel von einer heißen Lösung von Natriumkarbonat hinzu, daß die Flüssigkeit stark alkalisch reagiere. Das weiße Pulver wasche man mit Wasser in der Porzellanschale so lange aus, bis das Waschwasser mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung keine Trübung mehr erleidet, worauf man das Pulver im Wasserbade trocknet.

5 Teile dieses Pulvers mische man mit 6 Teilen kalkfreiem Weinstein und trage dieses Gemisch in 30 Teile siedenden Wassers portionenweise unter beständigem Umrühren ein. Man erhitze so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis fast alles gelöst ist, filtriere noch heiß durch einen erwärmten Trichter in ein erwärmtes Glas, damit sich keine Kristalle ausscheiden, wasche das Filter aus, verdampfe das Filtrat bis zur Salzhautbildung und lasse an einem kühlen Orte kristallisieren. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, wasche sie mit wenig kaltem Wasser ab und trockne sie zwischen Fließpapier bei gelinder Wärme. Die Mutterlauge verdampfe man zur Gewinnung weiterer Kristalle, und behandle die Kristalle auf gleiche Weise.

**Vorgang.** Wird Antimontrisulfid mit Salzsäure erwärmt, so wird Schwefelwasserstoff frei und Antimonchlorür geht in Lösung.

$$\underset{\substack{\text{Antimon-}\\\text{trisulfid}\\336{,}6}}{Sb_2S_3} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}\\6\,.\,36{,}47}}{6\,HCl} = \underset{\substack{\text{Antimon-}\\\text{chlorür}\\2\,.\,226{,}58}}{2\,SbCl_3} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{wasserstoff}}}{3\,H_2S}$$

Um das Antimonchlorür in Lösung zu erhalten, muß Salzsäure im Überschusse angewendet werden. Da die Einwirkung der Salzsäure auf das Antimontrisulfid alsbald aufhört, so setzt man eine kleine Menge Salpetersäure zu. Diese oxydiert den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs zu Wasser, und das dadurch frei gewordene Chlor verbindet sich mit dem Antimon zu Antimonchlorür, während Schwefel abgeschieden wird. Die Salpetersäure wird dadurch zu Stickoxyd, welches an der Luft Sauerstoff anzieht und als Stickstoffdioxyd in roten Dämpfen entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Antimon-}\\\text{trisulfid}}}{Sb_2S_3} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\\text{wasserstoff}}}{6\,HCl} + \underset{\substack{\text{Salpeter-}\\\text{säure}}}{2\,HNO_3} = \underset{\substack{\text{Antimon-}\\\text{chlorür}}}{2\,SbCl_3} + \underset{\text{Schwefel}}{3\,S} + \underset{\substack{\text{Stick-}\\\text{oxyd}}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

Enthält das Antimontrisulfid Arsenigsäureanhydrid, so geht dieses beim Erwärmen mit Salzsäure in Arsentrichlorid über,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0256-0 DFG

welches sich bei der Destillation samt der überschüssigen Salzsäure verflüchtigt.

$$\underset{\text{Arsenigsäure-anhydrid}}{As_2O_3} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff}}{6\,HCl} = \underset{\text{Arsen-trichlorid}}{2\,AsCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat mit Wasser gemischt eine Trübung erleidet. Letzteres ist der Fall, wenn Antimonchlorür überzudestillieren beginnt, weil dieses durch Wasser zerlegt wird.

Gießt man die Antimonchlorürlösung in heißes Wasser, so scheidet sich eine Verbindung von Antimonoxychlorür mit Antimonoxyd, Agarotpulver genannt, aus und Chlorwasserstoff geht in Lösung.

$$\underset{\text{Antimon-chlorür}}{4\,SbCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H_2O} = \underset{\text{Algarotpulver}}{(2\,SbOCl + Sb_2O_3)} + \underset{\text{Chlor-wasserstoff}}{10\,HCl}$$

Wird dieses Algarotpulver mit einer heißen Lösung von Natriumkarbonat versetzt, so wird Antimonoxyd gebildet, Kohlendioxyd entweicht und Natriumchlorid geht in Lösung.

$$\underset{\text{Algarotpulver}}{(2\,SbOCl + Sb_2O_3)} + \underset{\text{Natrium-karbonat}}{Na_2CO_3} = \underset{\substack{\text{Antimonoxyd}\\ 2\,.\,288{,}4}}{2\,Sb_2O_3} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Kohlen-dioxyd}}{CO_2}$$

Das Antimonoxyd wird so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser durch Slibernitratlösung nicht mehr getrübt wird, bis also alles Natriumchlorid entfernt ist.

Wird das Antimonoxyd mit Weinstein, saurem Kaliumtartrat und Wasser gekocht, so wird das zweite, durch Metall vertretbare Wasserstoffatom der Weinsäure durch die einwertige Atomgruppe Antimonyl, SbO, vertreten und es entsteht Kalium-Antimonyltartrat.

$$\underset{\substack{\text{Saures}\\ \text{Kaliumtartrat}\\ 2\,.\,188{,}14}}{2\,C_4H_5KO_6} + \underset{\substack{\text{Antimonoxyd}\\ 288{,}4}}{Sb_2O_3} = \underset{\substack{\text{Kalium-Antimonyltartrat}\\ 2\,.\,332{,}3}}{2\,[(C_4H_4K(SbO)O_6) + \tfrac{1}{2}\,H_2O]}$$

Enthält das zur Darstellung von Brechweinstein verwendete Antimonoxyd Arsen, so löst sich dieses beim Erwärmen mit saurem Kaliumtartrat als Kalium-Arsenyltartrat, indem das zweite durch Metall vertretbare Wasserstoffatom der Weinsäure durch die einwertige Atomgruppe Arsenyl, As O, ersetzt wird, und diese Doppelverbindung kristallisiert mit dem Brechweinstein heraus (a). Wird der Brechweinstein mit Zinnchlorür geschüttelt, so wird das Arsen metallisch als graues Pulver abgeschieden, es entsteht Zinnchlorid und das saure Kaliumtartrat bleibt in der salzsauren Flüssigkeit gelöst (b).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0257-6 DFG

a) $$\underset{\text{Arsenigsäureanhydrid}}{As_2O_3} + \underset{\text{Saures Kaliumtartrat}}{2\,C_4H_5KO_6} = \underset{\text{Kalium-Arsenyltartrat}}{2\,[C_4H_4K(AsO)O_6]} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

b) $$\underset{\text{Kailum-Arsenyltartrat}}{2\,[C_4H_4K(AsO)O_6]} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{3\,ZnCl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl}$$

$$= \underset{\text{Arsen}}{As} + \underset{\text{Zinnchlorid}}{3\,SnCl_4} + \underset{\text{Saures Kaliumtartrat}}{2\,C_4H_5KO_6} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

**Aufbewahrung.** Wegen seiner Giftigkeit und des Verwitterns an trockner, warmer Luft, ist der Brechweinstein vorsichtig in einem gut verschlossenen Gefäße aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Der Brechweinstein stellt weiße, allmählich verwitternde Kristalle oder ein weißes, kristallinisches Pulver dar, welches in 17 Teilen Wasser von 15° und in 3 Teilen siedendem Wasser löslich, in Weingeist aber unlöslich ist; beim Erhitzen verkohlt er.

Die wässerige, schwach sauer reagierende Lösung von widerlichem, süßlichem Geschmack gibt mit Kalkwasser einen weißen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von Calcium-Antimonyltartrat.

$$\underset{\text{Kalium-Antimonyltartrat}}{2\,C_4H_4K(SbO)O_6} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Calcium-Antimonyltartrat}}{[C_4H_4(SbO)O_6]_2Ca} + \underset{\text{Kaliumhydroxxd}}{2\,KOH}$$

Mit Schwefelwasserstoffwasser gibt die wässerige Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen orangeroten Niederschlag von Antimontrisulfid. Das sich bildende saure Kaliumtartrat bleibt in der sauren Flüssigkeit gelöst.

$$\underset{\text{Kalium-Antimonyltartrat}}{2\,C_4H_4K(SbO)O_6} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{3\,H_2S} = \underset{\text{Antimontrisulfid}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Saures Kaliumtartrat}}{2\,C_4H_5KO_6} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

**Prüfung.**

**1.** Man schüttle 1 g gepulverten Brechweinstein mit 3 ccm Zinnchlorürlösung; es darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

In der Praxis verwendet man nahezu das Doppelte, da man das gebildete Antimonchlorür in Lösung erhalten will und sich beim Erwärmen viel Salzsäure verflüchtigt.

**2.** Man löse 0,5 g Brechweinstein und 0,5 g Weinsäure in 100 ccm Wasser, füge 5 g Natriumbikarbonat und einige Tropfen Stärkelösung zu und dann so viel Zehntel-Normal-Jodlösung, bis Blaufärbung eintritt. Es sollen bis zu diesem Punkte 30 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung verbraucht werden. Das Jod oxydiert das Antimonylkaliumtartrat bei Gegenwart von Natriumbikarbonat. Der Zusatz von Weinsäure bezweckt, einen Antimon-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0258-1 DFG

niederschlag zu verhindern. Hat vollständige Oxydation durch das Jod stattgefunden, so verbindet sich das Jod mit der Stärke zur blauen Jodstärke.

$$\underset{\substack{\text{Antimonyl-Kaliumtartrat}\\ 2\,.\,332{,}3}}{2\,[C_4H_4K(SbO)O_6 \cdot \tfrac{1}{2}\,H_2O]} + \underset{\substack{\text{Jod}\\ 4\,.\,126{,}92}}{4\,J} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{bikarbonat}}}{4\,NaHCO_3}$$

$$= 2\,[C_4H_4K(SbO_2)O_6] + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{jodid}}}{4\,NaJ} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{4\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}.$$

4 Atome Jod oxydieren 2 Moleküle Antimonylkaliumtartrat. 1 Atom Jod = 126,92 oxydiert ½ Molekül Antimonylkaliumtartrat $= \frac{332{,}3}{2} = 166{,}2$.

1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung enthält 0,012692 g Jod.
1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung oxydiert 0,01662 g Antimonylkaliumtartrat.
30 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung oxydieren $30 \times 0{,}01662 = 4{,}986$ g Antimonylkaliumtartrat.

Diese Menge soll in 0,5 g Brechweinstein enthalten sein, in 100 g des letzteren daher $200 \times 4{,}986 = 99{,}72$ g Antimonylkaliumtartrat.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,47.
Molekulargewicht des Antimontrisulfids = 336,6.
Molekulargewicht des Antimonoxyds = 288,4.
Molekulargewicht des Antimonylkaliumtartrats = 332,3.
Molekulargewicht des sauren Kaliumtartrats = 188,14.

**1.** Wieviel 32 proz. Salzsäure braucht man zur Zersetzung von 50 g Antimontrisulfid?

1 Molekül Antimontrisulfid braucht 6 Moleküle Chlorwasserstoff zur Zersetzung.

$$Sb_2S_3 \quad 6\,HCl \quad Sb_2S_3$$
$$336{,}6 : 218{,}82 = 50 : x$$
$$x = 32{,}5 \text{ g } HCl.$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht 32 proz. Salzsäure:

$$32 : 100 = 32{,}5 : x$$
$$x = 101{,}6 \text{ g}.$$

**2.** Wieviel Antimonoxyd erhält man von 50 g Antimontrisulfid?

2 Moleküle Antimontrisulfid geben 4 Moleküle Antimontrichlorid und letztere 1 Molekül Algarotpulver; dieses entspricht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0259-9 DFG

2 Molekülen Antimonoxyd. 1 Molekül Antimontrisulfid entspricht also 1 Molekül Antimonoxyd.

$$\begin{array}{ccccc} Sb_2S_3 & & Sb_2O_3 & & Sb_2S_3 \\ 336{,}6 & : & 288{,}4 & = & 50 : x \end{array}$$

$$x = 42{,}84 \text{ g } Sb_2S_3.$$

**3.** Wieviel saures Kaliumtartrat braucht man zur Lösung von 42,84 g Antimonoxyd?

1 Molekül Antimonoxyd braucht 2 Moleküle saures Kaliumtartrat zur Lösung.

$$\begin{array}{ccccc} Sb_2O_3 & & 2\,C_4H_5KO_6 & & Sb_2O_3 \\ 288{,}4 & : & 376{,}28 & = & 42{,}84 : x \end{array}$$

$$x = 55{,}9 \text{ g } C_4H_5KO_6.$$

In der Praxis wird etwas weniger saures Kaliumtartrat angewendet.

**4.** Wieviel Brechweinstein geben 42,84 g Antimonoxyd?

1 Molekül Antimonoxyd entspricht 2 Molekülen Antimonylkaliumtartrat.

$$\begin{array}{ccccc} Sb_2O_3 & & 2\,[C_4H_4K(SbO)O_6 \cdot \tfrac{1}{2}\,H_2O] & & Sb_2O_3 \\ 288{,}4 & : & 664{,}6 & = & 42{,}84 : x \end{array}$$

$$x = 98{,}7 \text{ g } C_4H_4K(SbO)O_6 \cdot \tfrac{1}{2}\,H_2O$$

## Theobromino-natrium salicylicum.

*Theobrominnatriumsalicylat. Diuretin.*

**Darstellung.** In einer Porzellanschale löse man 45 g Theobromin in 65 bis 70 g Natronlauge auf und füge eine konzentrierte Lösung von 40 g Natriumsalicylat hinzu. Man filtriere die Lösung, wenn nötig, und dampfe auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Den Rückstand verreibe man zu einem feinen Pulver, trockne dieses nochmals im Wasserbade aus und bringe es sogleich in ein gut zu verschließendes Glas.

**Vorgang.** Theobromin ist das Alkaloid der Kakaobohnen. Wird dasselbe in Natronlauge gelöst, so bildet sich Theobrominnatrium. Mit Natriumsalicylat zusammengebracht, entsteht das Doppelsalz Theobrominnatrium-Natriumsalicylat, das auch den Handelsnamen Diuretin führt.

$$\underset{\substack{\text{Theobromin}\\ 180{,}10}}{C_7H_8N_4O_2} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{hydroxyd}\\ 40{,}01}}{NaOH} + \underset{\substack{\text{Natriumsalicylat}\\ 160{,}04}}{C_6H_4\begin{cases}OH\\ COONa\end{cases}}$$

$$= \underset{\substack{\text{Theobrominnatrium-Natriumsalicylat}\\ 362{,}13}}{C_7H_7NaN_4O_2 \cdot C_6H_4\begin{cases}OH\\ COONa\end{cases}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0260-0 DFG

**Aufbewahrung.** Da das Präparat durch die Kohlensäure der Luft unter Abscheidung von Theobromin zerlegt wird, so ist es in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Das Präparat stellt ein weißes, geruchloses, süßsalziges, zugleich etwas laugenhaft schmeckendes Pulver dar, das sich in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, besonders leicht beim Erwärmen löst. Die wässerige Lösung (1 + 4) ist farblos, bläut Lackmuspapier und wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Eisenchloridlösung violett gefärbt. Die Essigsäure macht die Salicylsäure frei und diese gibt mit dem Eisen die Salicylsäurereaktion.

Versetzt man die wässerige Lösung mit Salzsäure, so wird sowohl Salicylsäure als auch nach einiger Zeit Theobromin als weißer Niederschlag abgeschieden. Dieser löst sich in Natronlauge, indem sich wieder Theobrominnatriumsalicylat bildet. In Ammoniakflüssigkeit ist dieser Niederschag nur zum Teil löslich, indem sich Ammoniumsalicylat bildet, wärhend Theobromin nicht gelöst wird.

**Prüfung.**

1. Man versetze 10 g der wässerigen Lösung des Präparats (1 + 4) mit Salzsäure, bringe den Niederschlag mittels Natronlauge zur Lösung (siehe oben bei den Eigenschaften) und schüttle diese Lösung mit 10 ccm Chloroform. Nach Verdunsten des Chloroforms soll für 1 g des Präparats nicht mehr als 0,005 g Rückstand bleiben. Enthält das Präparat Coffein, so löst sich dieses in Chloroform, und bleibt beim Verdunsten desselben zurück.

2. Man löse 0,1 g des Präparats in 1 ccm Schwefelsäure; es darf kein Aufbrausen stattfinden, was Natriumkarbonat anzeigen würde, auch muß die Lösung farblos sein, andernfalls Zersetzungsprodukte vorhanden wären.

3. Man trockne 1 g des Präparats 1 Stunde lang bei 100°; es darf höchstens nur 0,1 g Gewichtsverlust eintreten.

4. Man löse 2 g des Präparats in einem Porzellanschälchen in 10 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen, versetze diese Lösung mit etwa 5 ccm oder so viel Normal-Salzsäure, daß Lackmuspapier kaum merklich gerötet wird, füge sodann 1 Tropfen verdünnter Ammoniakflüssigkeit zu (1 + 9), und lasse die jetzt schwach alkalische Mischung nach gutem Umrühren 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen.

So lange die Flüssigkeit noch alkalisch reagiert, wird durch Salicylsäure das Theobrominnatrium in Theobromin und Natriumchlorid zersetzt (a) und ersteres scheidet sich aus. Erst wenn die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0261-6 DFG

Flüssigkeit sauer geworden, wird ein kleiner Teil Natriumsalicylat zerlegt, indem sich Salicylsäure ausscheidet, welche aber auf Zusatz von Ammoniak als Ammoniumsalicylat wieder in Lösung geht (b).

a) $$\underset{\substack{\text{Theobromiunatrium-Natriumsalicylat}\\ 362{,}28}}{C_7H_7NaN_4O_2 \cdot C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COONa \end{cases}} + \underset{\substack{\text{Chlor-}\\ \text{wasserstoff}\\ 36{,}46}}{HCl}$$

$$= \underset{\substack{\text{Theobromin}\\ 180{,}24}}{C_7H_8N_4O_2} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{chlorid}}}{NaCl} + \underset{\text{Natriumsalicylat}}{C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COONa \end{cases}}$$

b) $$\underset{\text{Salicylsäure}}{C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Ammoniumsalicylat}}{C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COO(NH_4) \end{cases}}$$

Den entstandenen Niederschlag von Theobromin sammle man sodann auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter von 8 cm Durchmesser, wasche Filter und Niederschlag viermal mit je 5 ccm kaltem Wasser, trockne den Niederschlag im Filter bei 100° und wiege ihn; sein Gewicht muß mindestens 0,8 g betragen.

1 Molekül Theobrominnatrium-Natriumsalicylat entspricht 1 Molekül Theobromin. 2 g des Präparats enthalten:

$$362{,}13 : 180{,}10 = 2 : x$$
$$x = 0{,}99 \text{ g Theobromin.}$$

Das Arzneibuch begnügt sich mit 0,8 g, weil ein kleiner Teil Theobromin vom Waschwasser gelöst wird und das Salz stets etwas Feuchtigkeit enthält.

Wird 1 Teil des Theobromins rasch mit 100 Teilen Chlorwasser im Wasserbade eingedampft, so verbleibt ein gelbroter Rückstand von Amalinsäure (Tetramethylalloxantin), $C_8(CH_3)_4N_4O_7$, welcher bei sofortiger Einwirkung von wenig Ammoniakflüssigkeit schön purpurrot gefärbt wird, indem Murexoin entsteht.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Natriumhydroxyds = 40,01.
Molekulargewicht des Theobromins = 180,10.
Molekulargewicht des Natriumsalicylats = 160,04.
Molekulargewicht des Theobrominnatrium-Natriumsalicylats = 362,13.

**1.** Wieviel 15 proz. Natronlauge ist nötig, um 45 g Theobromin als Theobrominnatrium zu lösen?

1 Molekül Theobromin braucht 1 Molekül Natriumhydroxyd

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0262-2 DFG

$$C_7H_8N_4O_2 \quad NaOH \quad C_7H_8N_4O_2$$
$$180{,}10 : 40{,}01 = 45 : x$$
$$x = 9{,}99 \text{ g NaOH.}$$

Diese Menge Natriumhydroxyd entspricht 15 proz. Natronlauge.

$$15 : 100 = 9{,}99 : x$$
$$x = 66{,}6 \text{ g 15 proz. Natronlauge.}$$

2. Wieviel Natriumsalicylat brauchen 45 g Theobromin zur Bildung des Theobrominnatrium-Natriumsalicylat?

1 Molekül Theobromin braucht 1 Molekül Natriumsalicylat.

$$C_7H_8N_4O_2 \quad C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases} \quad C_7H_8N_4O_2$$
$$180{,}10 : 160{,}04 = 45 : x$$
$$x = 39{,}9 \text{ g } C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}.$$

3. Wieviel Normal-Salzsäure ist nötig, um aus 2 g des Präparats das Theobromin zu fällen?

1 Molekül des Präparats braucht 1 Molekül Chlorwasserstoff.

$$HCl$$
$$362{,}13 : 36{,}47 = 2 : x$$
$$x = 0{,}201 \text{ g HCl.}$$

1 ccm Normal-Salzsäure enthält 0,03647 g Chlorwasserstoff; 0,201 g Chlorwasserstoff sind enthalten in $\frac{0{,}201}{0{,}03647} = 5{,}5$ ccm Normal-Salzsäure.

4. Wieviel Prozent Theobromin enthält das Theobrominnatrium-Natriumsalciylat?

1 Molekül Theobrominnatrium-Natriumsalicylat enthält ein Molekül Theobromin.

$$C_7H_8N_4O_2$$
$$362{,}13 : 180{,}10 = 100 : x$$
$$x = 49{,}7\ \% \text{ Theobromin.}$$

5. Wieviel Theobrominnatrium-Natriumsalicylat erhält man von 45 g Theobromin?

1 Molekül Theobromin gibt 1 Molekül Theobrominnatrium-Natriumsalicylat.

$$C_7H_8N_4O_2 \quad C_7H_8N_4O_2$$
$$180{,}10 : 362{,}12 = 45 : x$$
$$x = 90{,}04 \text{ g } C_7H_7NaN_4O_2 \cdot C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases}.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0263-8 DFG

## Zincum aceticum.

*Zinkacetat.*

$$Zn(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix} CH_3 - CO \cdot O \\ CH_3 - CO \cdot O \end{matrix}\right\} Zn + 2\,H_2O.$$

Molekulargewicht = 219,45.

**Darstellung.** Das Zinkacetat läßt sich aus käuflichem Zinkoxyd darstellen, wenn dasselbe nicht eisenhaltig ist. Man prüft daher dasselbe vorher auf Eisen, indem man 1 g käufliches Zinkoxyd in 10 g verdünnte Essigsäure unter Erwärmen löst und die Lösung mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt. Es dürfen sich keine braune Flocken ausscheiden. Ist das käufliche Zinkoxyd eisenfrei, so rühre man 40 g desselben mit 160 g Wasser an, bringe das Gemisch in einen Glaskolben und füge 220 g verdünnte Essigsäure hinzu. Man erwärme nun auf dem Wasserbade, bis sich alles Zinkoxyd gelöst hat, füge 8 g eisenfreies, metallisches Zink hinzu und lasse 2 Tage an einem warmen Orte unter bisweiligem Umschwenken stehen. Zuletzt erwärme man im Wasserbade, filtriere noch warm in eine Porzellanschale und verdampfe das Filtrat auf etwa ½ Volumen ein. Nachdem man noch 8 g verdünnte Essigsäure zugefügt, lasse man bedeckt an einem kühlen Orte kristallisieren. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, lasse gut abtropfen und dampfe die Mutterlauge wieder auf ihr halbes Volumen ein. Die sich ausscheidenden Kristalle behandle man auf gleiche Weise, wie die zuerst erhaltenen. Die vereinigten Kristalle breite man in einer flachen Porzellanschale aus, bedecke letztere mit Papier und trockne die Kristalle bei etwa 30° unter öfterem Umrühren. Die Ausbeute beträgt ungefähr 100 g.

**Vorgang.** Wird Zinkoxyd mit verdünnter Essigsäure erwärmt, so löst sich Zinkacetat auf und beim Eindampfen kristallisiert dasselbe aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit 2 Molekülen Kristallwasser heraus.

$$\underset{\substack{\text{Zinkoxyd}\\ 81{,}37}}{ZnO} + \underset{\substack{\text{Essigsäure}\\ 2\,.\,60{,}03}}{2\,C_2H_4O_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\substack{\text{Zinkacetat}\\ 219{,}45}}{Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,H_2O}$$

Ein eisenhaltiges Zinkoxyd darf nicht zur Darstellung von Zinkacetat verwendet werden, weil das Eisen nicht wie andere fremde Metalle aus der Lösung durch metallisches Zink gefällt wird. Man prüft daher das Zinkoxyd zuvor auf Eisen, indem man eine Probe mit verdünnter Essigsäure erwärmt, wobei Zinkacetat und Ferriacetat in Lösung gehen. Versetzt man die Lösung mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich Ferrihydroxyd in braunen Flocken aus, während ein Additionspro-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0264-4 DFG

dukt von Zinkacetat und Ammoniak sowie Ammoniumacetat in Lösung geht.

$$\underset{\text{Zinkacetat}}{Zn(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Ferriacetat}}{2\,Fe(C_2H_3O_2)_3} + \underset{\text{Ammoniak}}{x\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{8\,H_2O}$$
$$= \underset{\text{Ferrihydroxyd}}{2\,Fe(OH)_3} + \underset{\text{Additionsprodukt}}{[Zn(C_2H_3O_2)_2 + x\,NH_3]} + \underset{\text{Ammoniumacetat}}{8\,(NH_4)C_2H_3O_2}$$

Enthält das Zinkoxyd andere fremde Metalle, wie Blei, Kupfer, Kadmium, so lösen sich diese ebenfalls bei Behandlung mit Essigsäure als Acetate auf, werden aber beim Digerieren der Lösung mit metallischem Zink wieder ausgefällt, indem sich eine entsprechende Menge Zink auflöst.

$$\underset{\text{Bleiacetat}}{Pb(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Zink}}{Zn} = \underset{\text{Zinkacetat}}{Zn(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Blei}}{Pb}$$

**Aufbewahrung.** Da das Zinkacetat giftig wirkt, leicht verwittert und Essigsäure verliert, so muß dasselbe vorsichtig in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Zinkacetat stellt weiße, glänzende, schwach nach Essisgsäure riechende Blättchen dar, welche sich in 3 Teilen Wasser von 15° und in 2 Teilen siedendem Wasser auflösen. Die Lösung reagiert schwach sauer.

Löst man 2 g Zinkacetat in 20 ccm Wasser und versetzt je 10 ccm der Lösung

a) mit Ferrichloridlösung, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot, indem sich Ferriacetat bildet und mit Zinkchlorid in Lösung geht;

$$\underset{\text{Zinkacetat}}{3\,Zn(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Ferrichlorid}}{2\,FeCl_3} = \underset{\text{Ferriacetat}}{2\,Fe(C_2H_3O_2)_3} + \underset{\text{Zinkchlorid}}{3\,ZnCl_2}$$

b) mit wenig Natronlauge, so entsteht ein weißer Niederschlag von Zinkhydroxyd (a), der sich im Überschusse der Natronlauge als Zinkoxydnatrium wieder auflöst (b).

a) $$\underset{\text{Zinkacetat}}{Zn(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Zinkhydroxyd}}{Zn(OH)_2} + \underset{\text{Natriumacetat}}{2\,C_2H_3NaO_2}$$

b) $$\underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Zinkhydroxyd}}{Zn(OH)_2} = \underset{\text{Zinkoxydnatrium}}{Zn(ONa)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

**Prüfung.**

**1.** Man löse 2 g Zinkacetat in 18 g Wasser, säure mit Salzsäure an und versetze mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser. Es darf keine Veränderung entstehen. Eine dunkle Färbung oder Fällung würde fremde Metalle (Kupfer, Blei) anzeigen, welche sich als Metallsulfide ausscheiden.

**2.** Man versetze 10 ccm der wässerigen Lösung (1 + 9) mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit. Die Lösung muß klar und farblos

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0265-0 DFG

bleiben, indem sich ein Additionsprodukt von Zinkhydroxyd und Ammoniak bildet. Sind fremde Metallsalze, wie Eisen-Aluminium- oder Kupfersalze zugegen, so entsteht ein Niederschlag von Eisen- oder Aluminiumhydroxyd oder die Lösung ist blau gefärbt bei Gegenwart von Kupfersalzen.

3. Man versetze obige ammoniakalische Lösung mit 5 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser. Es scheidet sich rein weißes Zinksulfid aus. Bei Gegenwart von fremden Metallen ist der Niederschlag gefärbt.

4. Man fällt aus obiger ammoniakalischer Lösung alles Zink durch Schwefelwasserstoffwasser aus, filtriere den Niederschlag ab, verdampfe das Filtrat und glühe den Rückstand. Es darf höchstens 0,002 g Rückstand bleiben. Ein größerer Rückstand würde Salze der Alkalien oder alkalische Erden anzeigen, die durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

5. Man erwärme Zinkacetat gelinde mit Schwefelsäure, es darf keine Schwärzung entstehen, andernfalls organische Verunreinigungen vorhanden wären.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht der Essigsäure = 60,03.
Molekulargewicht des Zinkoxyds = 81,37.
Molekulargewicht des Zinkacetats = 219,45.

1. Wieviel 30 proz. Essigsäure braucht man zur Auflösung von 40 g Zinkoxyd?

1 Molekül Zinkoxyd braucht 2 Moleküle Essigsäure.

$$ZnO \quad 2\,C_2H_4O_2 \quad ZnO$$
$$81{,}37 + 120{,}06 = 40 : x$$
$$x = 59 \text{ g Essigsäure.}$$

Diese Menge Essigsäure entspricht $\frac{59 \cdot 100}{30} = 196{,}6$ g 30 proz. Essigsäure.

In der Praxis muß mehr Essigsäure verwendet werden, weil ein Teil Essigsäure beim Eindampfen entweicht und weil die Lösung, aus welcher das Salz herauskristallisiert, sauer reagieren muß.

2. Wieviel kristallisiertes Zinkacetat erhält man von 40 g Zinkoxyd?

1 Molekül Zinkoxyd entspricht 1 Molekül Zinkacetat.

$$ZnO \quad Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,H_2O \quad ZnO$$
$$81{,}37 : 219{,}45 = 40 : x$$
$$x = 107{,}8 \text{ g } Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,H_2O.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0266-5 DFG

## Zincum oxydatum.

*Zinkoxyd.*

Molekulargewicht = 81,37.

**Darstellung.** 220 g kristallisiertes Natriumkarbonat löse man in einer geräumigen Porzellanschale in 2 Liter Wasser unter Erwärmen, bringe die Lösung zum Sieden und setze derselben unter beständigem Umrühren und weiterem Erhitzen eine Lösung von 200 g kristallisiertem Zinksulfat in 800 g Wasser hinzu. Die Flüssigkeit muß nach dem Fällen noch deutlich alkalisch reagieren. Wenn dieses nicht mehr der Fall wäre, so setze man noch etwas Natriumkarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion zu und erhitze noch einmal zum Sieden. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, gieße man die überstehende Flüssigkeit ab, rühre den Niederschlag nochmals mit heißem Wasser an und bringe wiederum zum Sieden. Nach dem Absetzen des Niederschlages gieße man die Flüssigkeit ab und sammle den Niederschlag auf ein leinenes Kolatorium, auf dem man ihn so lange auswäscht, bis eine Probe der Kolatur durch Baryumnitratlösung nicht mehr getrübt wird. Man lasse dann gut abtropfen, presse den Niederschlag vorsichtig aus und trockne ihn. Den Rückstand zerreibe man fein, bringe ihn in einen trocknen kurzhalsigen Glaskolben, der nur $\frac{1}{3}$ seines Raumes damit angefüllt sein darf und setze letzteren über ein gelindes Kohlenfeuer. Von Zeit zu Zeit mische man den Inhalt des Kolbens, indem man den Kolben in einem horizontalen Kreise bewegt und reinige den Kolbenhals mittels einer Federfahne von anhängendem Pulver. Gegen das Ende der Operation wird sich das Pulver an die Wände des Kolbens anlegen. Man nehme nun eine Probe aus dem Kolben heraus, schüttle sie in einem Reagenzglase mit Wasser und füge verdünnte Schwefelsäure zu. Findet ein Entweichen von Kohlensäure, erkennbar an dem Aufschäumen der Flüssigkeit oder an dem Aufsteigen von vielen Gasbläschen, statt, so muß die Erhitzung weiter fortgesetzt werden. Ist dieses aber nicht mehr der Fall, so fülle man das noch warme Pulver in ein Gefäß, welches gut zu verschließen ist. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 g.

**Vorgang.** Wird eine Auflösung von Natriumkarbonat mit einer Lösung von Zinksulfat versetzt, so scheidet sich basisches Zinkkarbonat aus, welches je nach der Konzentration der Lösungen und je nach der Temperatur derselben eine verschiedene Zusammensetzung besitzt. Das nach obiger Vorschrift bereitete basische Zinkkarbonat besizt meist die Formel $2\,ZnCO_3 + 3\,Zn(OH)_2$.



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0267-1 DFG

$$\underset{\substack{\text{Zinksulfat}\\ 5\,.\,287{,}55}}{5\,(ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O)} + \underset{\substack{\text{Natriumkarbonat}\\ 5\,.\,286{,}16}}{5\,(Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O)}$$
$$= \underset{\text{Basisches Zinkkarbonat}}{[2\,ZnCO_3 + 3\,Zn(OH)_2]} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{5\,Na_2SO_4} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{3\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{82\,H_2O}$$

Damit sich der Niederschlag in dichter Form ausscheidet, muß die Fällung bei Siedehitze vorgenommen werden. Auch muß die Zinksulfatlösung in die Natriumkarbonatlösung eingetragen werden, indem sich im entgegengesetzten Falle basisches Zinksulfat ausscheiden würde.

Der Niederschlag muß so lange ausgewaschen werden, bis alles Natriumsulfat entfernt ist, was man daran erkennt, daß im Waschwasser auf Zusatz von Baryumnitratlösung keine weiße Trübung von Baryumsulfat mehr entsteht. Wird das getrocknete basische Zinkkarbonat stärker erhitzt, so entweicht Kohlendioxyd und Wasser und Zinkoxyd bleibt zurück.

$$\underset{\text{Basisches Zinkkarbonat}}{[2\,ZnCO_3 + 3\,Zn(OH)_2]} = \underset{\substack{\text{Zinkoxyd}\\ 5\,.\,81{,}37}}{5\,ZnO} + \underset{\substack{\text{Kohlen-}\\ \text{dioxyd}}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

Solange noch basisches Zinkkarbonat zugegen ist, erfolgt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Entwicklung von Kohlendioxyd.

**Aufbewahrung.** Das Zinkoxyd zieht an feuchter Luft Kohlensäure an und muß deshalb sofort nach der Bereitung noch warm in gut zu verschließende Gefäße gebracht werden.

**Eigenschaften.** Das Zinkoxyd stellt ein zartes, amorphes, weißes oder gelblichweißes Pulver dar, das in der Hitze gelb wird, in Wasser unlöslich ist, in verdünnter Essigsäure aber sich unter Bildung von Zinkacetat auflöst.

$$\underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Essigsäure}}{2\,C_2H_4O_2} = \underset{\text{Zinkacetat}}{Zn(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Die essigsaure Auflösung gibt mit wenig Natronlauge einen weißen Niederschlag von Zinkhydroxyd, der sich im Überschusse des Fällungsmittels als Zinkoxydnatrium auflöst.

$$\underset{\text{Zinkacetat}}{Zn(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{hydroxyd}}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Zinkhydroxyd}}{Zn(OH)_2} + \underset{\text{Natriumacetat}}{2\,C_2H_3NaO_2}$$

$$\underset{\text{Zinkhydroxyd}}{Zn(OH)_2} + \underset{\substack{\text{Natrium-}\\ \text{hydroxyd}}}{2\,NaOH} = \underset{\substack{\text{Zinkoxyd-}\\ \text{natrium}}}{Zn(ONa)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

**Prüfung.**

**1.** Man schüttle 1 g Zinkoxyd mit 3 ccm Zinnchlorürlösung; es darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. Ist arsenige Säure zugegen, so entsteht eine braune Färbung, indem sich braune Flocken von metallischem Arsen ausscheiden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0268-7 DFG

$$\underset{\text{Arsenige Säure}}{As_2O_3} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{3\,SnCl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6\,HCl} = \underset{\text{Arsen}}{As_2} + \underset{\text{Zinnchlorid}}{3\,SnCl_4} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O}$$

2. Man schüttle 2 g Zinkoxyd mit 20 ccm Wasser und versetze je die Hälfte des Filtrats

a) mit Baryumnitratlösung; es darf höchstens opalisierend getrübt werden. Eine stärkere Trübung würde einen zu hohen Gehalt an Sulfaten anzeigen, indem sich Baryumsulfat ausscheidet;

b) mit Silbernitratlösung; es darf höchstens opalisierende Trübung entstehen. Eine stärkere Trübung würde einen zu hohen Gehalt an Chloriden ergeben, indem sich Silberchlorid ausscheidet.

3. Man löse 5 g Zinkoxyd in 45 g verdünnter Essigsäure; dasselbe löst sich ohne Aufbrausen und ohne Rückstand zu Zinkacetat. (Formel siehe bei den Eigenschaften!) Ist basisches Zinkkarbonat zugegen, so findet Aufbrausen statt, indem Kohlendioxyd entweicht.

Ein unlöslicher Rückstand würde fremde Beimengungen, wie Calciumsulfat, Baryumsulfat usw. anzeigen.

Je 10 ccm der Lösung versetze man

a) mit Ammoniumoxalatlösung; es darf keine trübe Lösung entstehen. Calciumsalze würden eine weiße Trübung von Calciumoxalat erzeugen;

b) mit Kaliumchromatlösung; es darf keine Trübung entstehen. Bleisalze würden eine gelbe Trübung von Bleichromat geben

$$\underset{\text{Bleiacetat}}{Pb(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Kaliumchromat}}{K_2CrO_4} = \underset{\text{Bleichromat}}{PbCrO_4} + \underset{\text{Kaliumacetat}}{2\,C_2H_3KO_2}$$

c) mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit; die Lösung muß klar und farblos bleiben, indem sich ein Additionsprodukt von Zinkacetat und Ammoniak bildet. Bei Gegenwart von Tonerdesalzen entstünde eine weiße Fällung von Aluminiumhydroxyd, bei Anwesenheit von Eisensalzen würden braune Flocken von Eisenhydroxyd ausgeschieden, bei Gegenwart von Kupfersalzen ist die ammoniakalische Lösung blau gefärbt, indem Kupferammoniumacetat, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 4\,NH_3 + H_2O$, in Lösung geht.

Man versetze die ammoniakalische Lösung mit 5 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser; es muß eine rein weiße Fällung von Zinksulfid entstehen. Sind fremde Metallsalze zugegen, so ist der Niederschlag dunkel gefärbt, indem sich Metallsulfid ausscheidet.

d) Man versetze 5 ccm der essigsauren Lösung mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit und 10 ccm Natriumphosphatlösung; sie darf innerhalb 10 Minuten nicht verändert werden. Magnesiumsalze würden einen weißen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat erzeugen.



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0269-5 DFG

$$\underset{\text{Magnesiumacetat}}{Mg(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Natrium-phosphat}}{Na_2HPO_4} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H_2O}$$
$$= \underset{\text{Ammonium-Magnesiumphosphat}}{Mg(NH_3)PO_4 \cdot 6\,H_2O} + \underset{\text{Natriumacetat}}{2\,C_2H_3NaO_2}$$

e) Man vermische 2 ccm der essigsauren Lösung mit 2 ccm Schwefelsäure, lasse erkalten, und überschichte mit 1 ccm Ferrosulfatlösung. Es darf sich zwischen beiden Flüssigkeiten keine braune Zone bilden. Ist Salpetersäure zugegen, so oxydiert diese einen Teil Ferrosulfat zu Ferrisulfat und das entstandene Stickoxyd vereinigt sich mit einem anderen Teil Ferrosulfat zu einer braunen Verbindung.

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H_2SO_4} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{3\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,13.
Molekulargewicht des Zinksulfats = 287,55.
Molekulargewicht des Zinkoxyds = 81,37.

**1.** Wieviel kristallisiertes Natriumkarbonat braucht man zur Fällung von 200 g kristallisiertem Zinksulfat?

1 Molekül Zinksulfat braucht 1 Molekül Natriumkarbonat.

$$\begin{array}{ccccccc} ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O & & Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O & & ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O & & \\ 287{,}55 & : & 286{,}13 & = & 200 & : & x \end{array}$$

$$x = 199\text{ g } Na_2CO_3 \,.\, 10\,H_2O.$$

In der Praxis verwendet man etwas mehr Natriumkarbonat, weil letzteres im Überschuß vorhanden sein muß.

**2.** Wieviel Zinkoxyd erhält man von 200 g Zinksulfat?

1 Molekül Zinksulfat entspricht 1 Molekül Zinkoxyd.

$$\begin{array}{ccccccc} ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O & & ZnO & & ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O & & \\ 287{,}55 & : & 81{,}37 & = & 200 & : & x \end{array}$$

$$x = 56{,}6\text{ g } ZnO.$$

## Zincum sulfuricum.

*Zinksulfat. Schwefelsaures Zink. Reiner Zinkvitriol.*

$$\mathbf{ZnSO_4 + 7\,H_2O.}$$
Molekulargewicht = 287,55.

**Darstellung.** 100 g englische Schwefelsäure verdünne man mit 600 g destilliertem Wasser in einer Porzellanschale, indem man die Schwefelsäure in dünnem Strahle unter Umrühren in das Wasser gießt, und füge 80 g geraspeltes Zink hinzu. Die Operation nehme man im Freien oder an einem zugigen Orte vor, weil sich neben Wasserstoff meist auch giftiges Arsenwasserstoffgas entwickelt. Nachdem die Gasentwicklung in der Kälte nachgelassen hat, er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0270-6 DFG

hitze man, bis keine Einwirkung der Säure auf das Zink wahrzunehmen ist, und filtriere noch heiß. Das ungelöste Zink wasche man mit wenig Wasser ab. Man prüfe nun, ob die Lösung eisenhaltig ist, indem man eine Probe mit frisch bereiteter Kaliumferricyanidlösung versetzt. Ist kein Eisen zugegen, so entsteht dadurch ein gelbroter Niederschlag; ist aber Eisen vorhanden, so ist der Niederschlag blaugrün. Um das Eisen aus der Lösung zu entfernen, verdünne man die Lösung auf 1000 g, leite in dieselbe Chlorgas bis zur Sättigung ein und lasse 24 Stunden in einem verschlossenen Glase stehen. Riecht die Flüssigkeit nach dieser Zeit noch stark nach Chlor, so ist alles Ferrosulfat in Ferrisulfat umgewandelt. Man erhitze nun die Flüssigkeit zur Verjagung des Chlors in einer Porzellanschale und setze, nachdem die Flüssigkeit wieder erkaltet ist, so viel mit Wasser angeriebenes reines Zinkoxyd hinzu, bis letzteres beim Umschütteln nicht mehr gelöst wird. Nachdem man die Mischung 12 Stunden unter bisweiligem Umschütteln beiseite gestellt, filtriere man und prüfe, ob alles Eisen ausgefällt ist, was man daran erkennt, daß eine Probe der Flüssigkeit mit Kaliumferrocyanidlösung keine blaue Färbung mehr hervorbringt. Man säure dann das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an und verdampfe zur Kristallisation. Die ausgeschiedenen Kristalle sammle man auf einen Trichter, wasche sie mit wenig kaltem Wasser ab, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird, und trockne sie, auf Fließpapier ausgebreitet bei gewöhnlicher Temperatur. Die Mutterlauge verdampfe man wieder zur Kristallisation und verfahre mit den Kristallen wie oben. Die letzte Mutterlauge gieße man weg. Sollten die Kristalle chlorhaltig sein, so löse man sie in wenig Wasser und lasse nochmals kristallisieren. Die Ausbeute beträgt ungefähr 200 g.

**Vorgang.** Das käufliche Zink enthält meist fremde Metalle, wie Eisen, Kupfer, Blei, Kadmium, Mangan, Zinn, Arsen, Antimon, auch Kohlenstoff und Schwefel, beigemengt. Beim Auflösen von Zink entweichen Arsen, Antimon, Kohlenstoff und Schwefel zum Teil in Form von Wasserstoffverbindungen, teils bleiben dieselben ungelöst zurück. Auch Kupfer, Blei, Kadmium und Zinn bleiben in Gestalt einer schwammigen, schwarzen Masse ungelöst oder werden aus der Lösung wieder gefällt, wenn metallisches Zink im Überschusse vorhanden. Dagegen lösen sich Eisen und Mangan, ebenso wie das Zink als Sulfate auf und Wasserstoffgas entweicht.

$$\underset{\substack{\text{Zink}\\65{,}4}}{Zn} + \underset{\substack{\text{Schwefel-}\\\text{säure}\\98{,}08}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{7\,H_2O} = \underset{\substack{\text{Zinksulfat}\\287{,}6}}{ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O} + \underset{\substack{\text{Wasser-}\\\text{stoff}\\2\,.\,1{,}01}}{H_2}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0271-2 DFG

Zur Prüfung der Zinksulfatlösung auf Eisen wird eine Probe derselben mit Kaliumferricyanidlösung versetzt. Das Eisen ist als Ferrosulfat gelöst und dieses gibt mit Kaliumferricyanid eine blaue Fällung von Ferroferricyanid (Turnbulls Blau).

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{3\,FeSO_4} + \underset{\text{Kaliumferricyanid}}{2\,[K_3(FeCy_6)]} = \underset{\text{Ferroferricyanid}}{Fe_3(FeCy_6)_2} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{3\,K_2SO_4}$$

Um das Eisen aus der Lösung zu fällen, muß dasselbe in die höhere Oxydationsstufe übergeführt werden und dieses geschieht durch Einleiten von Chlor. Aus dem Ferrosulfat entsteht dadurch Ferrisulfat und Ferrichlorid.

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{6\,FeSO_4} + \underset{\text{Chlor}}{6\,Cl} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{2\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Ferrichlorid}}{2\,FeCl_3}$$

Digeriert man nun diese Lösung mit Zinkoxyd, so wird das Eisen als Ferrihydroxyd gefällt und Zinksulfat und Zinkchlorid geht in Lösung.

$$\underset{\text{Ferrisulfat}}{2\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Ferrichlorid}}{2\,FeCl_3} + \underset{\text{Zinkoxyd}}{9\,ZnO} + \underset{\text{Wasser}}{9\,H_2O}$$
$$= \underset{\text{Zinksulfat}}{6\,ZnSO_4} + \underset{\text{Zinkchlorid}}{3\,ZnCl_2} + \underset{\text{Ferrihydroxyd}}{6\,Fe(OH)_3}$$

Das Manganosulfat, welches durch Behandlung mit Zinkoxyd nicht gefällt wird, bleibt mit dem Zinkchlorid in der letzten Mutterlauge.

Um zu prüfen, ob alles Eisen ausgefällt ist, versetze man eine abfiltrierte Probe mit Kaliumferrocyanidlösung. Solange noch Eisen in Lösung enthalten ist, erhält man eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

$$\underset{\text{Ferrisulfat}}{2\,Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{Kalium-ferrocyanid}}{3\,K_4FeCy_6} = \underset{\text{Ferriferrocyanid}}{Fe_4(FeCy_6)_3} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{6\,K_2SO_4}$$

Da sich durch die Behandlung der Zinklösung mit überschüssigem Zinkoxyd etwas basisches Zinksulfat gebildet hat, so muß die Lösung vor dem Eindampfen zur Kristallisation mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert werden.

Die Kristalle müssen so lange mit Wasser abgespült werden, bis das Waschwasser kein Zinkchlorid mehr enthält, und demnach mit Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird.

**Aufbewahrung.** Da das Zinksulfat wie alle Zinksalze giftig wirkt und an der Luft langsam verwittert, so muß dasselbe vorsichtig in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Zinksulfat stellt farblose, an trockner Luft verwitternde Kristalle von scharfem Geschmacke dar. Es löst sich sehr leicht in Wasser; in Weingeist ist es fast unlöslich. Die wässerige Lösung (1 + 9) rötet Lackmuspapier. Man versetze die Lösung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0272-8 DFG

a) mit Baryumnitratlösung; es entsteht ein weißer, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat;

b) mit wenig Natronlauge; es entsteht ein weißer Niederschlag von Zinkhydroxyd, der sich im Überschusse des Fällungsmittels als Zinkoxydnatrium löst.

$$\underset{\text{Zinksulfat}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Zinkhydroxyd}}{Zn(OH)_2} + \underset{\text{Natrium-sulfat}}{Na_2SO_4}$$

$$\underset{\text{Zinkhydroxyd}}{Zn(OH)_2} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{2\,Na(OH)} = \underset{\text{Zinkoxyd-natrium}}{Zn(ONa)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Man versetze obige Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser; es entsteht ein weißer Niederschlag von Zinksulfid.

$$\underset{\text{Zinkoxyd-natrium}}{Zn(OH)_2} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{3\,H_2S} = \underset{\text{Zink-sulfid}}{ZnS} + \underset{\text{Natrium-hydrosulfid}}{2\,NaSH} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

**Prüfung.**

1. Man löse 0,5 g Zinksulfat in 10 ccm Wasser und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit. Es löst sich ein Additionsprodukt von Zinksulfat und Ammoniak, $ZnSO_4 + 4\,NH_3 + 4\,H_2O$, klar auf.

Enthält das Präparat Kupfersulfat, so ist die ammoniakalische Lösung blau gefärbt, indem sich Cupriammoniumsulfat, $CuSO_4 + 4\,NH_3$, bildet.

Ist Tonerde oder Eisen zugegen, so werden diese durch Ammoniak als Hydroxyde gefällt und es entsteht im ersteren Falle eine weiße Fällung von Aluminiumhydroxyd, im letzteren eine braune von Ferrihydroxyd.

Man versetze die ammoniakalische Lösung mit 5 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser; es entsteht eine reine weiße Fällung von Zinksulfid

$$\underset{\text{Zinksulfat-Ammoniak}}{ZnSO_4 \cdot 4\,NH_3} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{3\,H_2S} = \underset{\text{Zink-sulfid}}{ZnS} + \underset{\text{Ammoniumsulfat}}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Ammonium-hydrosulfid}}{2\,(NH_4)SH}$$

Sind fremde Metalle, wie Kupfer, Blei, Eisen, Kadmium, zugegen, so werden diese als Metallsulfide gefällt und Zinksulfid erscheint nicht weiß, sondern mehr oder weniger gefärbt.

2. Man übergieße 1 g Zinksulfat mit Natronlauge und erwärme gelinde. Es darf sich kein Geruch nach Ammoniak entwickeln. Enthält das Präparat Ammoniumsalze, so wird das Ammoniak durch das Natriumhydroxyd ausgetrieben.

$$\underset{\text{Ammonium-sulfat}}{(NH_4)_2SO_4} + \underset{\text{Natrium-hydroxyd}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Natrium-sulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0273-4 DFG

**3.** Man löse 2 g Zinksulfat in 18 g Wasser.

a) Man mische 2 ccm dieser Lösung mit 2 ccm Schwefelsäure, lasse erkalten und schichte 1 ccm Ferrosulfatlösung über diese Mischung. Es darf sich zwischen diesen Flüssigkeiten keine gefärbte Zone bilden. Enthält das Präparat Nitrate, so setzt die Schwefelsäure die Salpetersäure in Freiheit, diese oxydiert einen Teil Ferrosulfat zu Ferrisulfat und wird dadurch zu Stickoxyd, das sich mit einem anderen Teil Ferrosulfat zu einer braunen Verbindung vereinigt.

Chemische Gleichung siehe bei der Prüfung von Zincum oxydatum 3 e.

b) Man versetze 10 ccm der Lösung mit Silbernitratlösung; es darf keine Trübung entstehen. Bei Gegenwart eines Chlorids entsteht ein weißer Niederschlag von Silberchlorid.

**4.** Man schüttle 2 g Zinksulfat mit 10 ccm Weingeist, filtriere nach 10 Minuten, verdünne mit 10 ccm Wasser und tauche Lackmuspapier in die Flüssigkeit; das Papier darf nicht gerötet werden. Enthält das Präparat freie Schwefelsäure, so wird diese von Weingeist gelöst, nicht aber das Salz und das Filtrat reagiert sauer.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,09.

Atomgewicht des Zinks = 65,37.

Molekulargewicht des Zinksulfats = 287,55.

**1.** Wieviel Zink vermögen 100 g 94 proz. Schwefelsäure aufzulösen?

1 Molekül Schwefelsäure löst 1 Atom Zink.

$$\begin{array}{ccccc} H_2SO_4 & & Zn & & H_2SO_4 \\ 98{,}09 & : & 65{,}37 & = & 94 : x \end{array}$$

$$x = 62{,}6 \text{ g Zn.}$$

In der Praxis verwendet man mehr Zink, um die das Zink verunreinigenden Metalle nicht in Lösung zu bringen.

**2.** Wieviel kristallisiertes Zinksulfat erhält man von 62 g Zink?

1 Atom Zink entspricht 1 Molekül Zinksulfat.

$$\begin{array}{ccccc} Zn & & ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O & & Zn \\ 65{,}37 & : & 287{,}55 & = & 62 : x \end{array}$$

$$x = 271{,}2 \text{ g } ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O.$$

In der Praxis wird man weit weniger an reinem Zinksulfat erhalten, da ein Teil Zink als Chlorzink zu Verlust geht.

---

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0274-9 DFG

Verlag von Julius Springer in Berlin.

**Anleitung zur Erkennung und Prüfung aller im Deutschen Arzneibuch 5. Ausgabe aufgenommenen Arzneimittel.** Zugleich ein Leitfaden bei Apotheken-Visitationen für Apotheker und Ärzte. Von Apotheker Dr. **Max Biechele.** Dreizehnte, vielfach abgeänderte Auflage. In Leinwand gebunden Preis M. 6,60.

---

**Lehrbuch der Pharmakognosie.** Von Dr. **Ernst Gilg,** a. o. Professor der Botanik und Pharmakognosie an der Universität, Kustos am Kgl. Botanischen Museum zu Berlin. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 411 Textabbildungen.
In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

---

**Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis.** Für Apotheker, Ärzte, Drogisten und Medizinalbeamte.

**Hauptwerk.** Unter Mitwirkung von Fachmännern vollständig neu bearbeitet und herausgegeben von **B. Fischer** und **C. Hartwig.** Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten. In zwei Bänden.
Jeder Band Preis M. 20,—; in Halbleder gebunden Preis M. 22,50.

**Ergänzungsband.** Unter Mitwirkung von Fachmännern bearbeitet und herausgegeben von **W. Lenz** und **G. Arends.** Mit zahlreichen Textfiguren. Preis M. 15,—; in Halbleder gebunden M. 17,50.

---

**Neues pharmazeutisches Manual.** Von **Eugen Dieterich.** Zehnte, vermehrte und verbesserte Auflage. Herausgegeben von Dr. Karl Dieterich, Direktor der Chemischen Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eugen Dieterich, Privatdozent der Pharmakochemie an der Kgl. Tierärztlichen Hochschule zu Dresden. Mit 98 Textfiguren und einer Heliogravüre.
Preis M. 16,—; in Moleskin gebunden M. 18,—; durchschossen M. 20,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0275-5 DFG

Verlag von Julius Springer in Berlin.

**Volkstümliche Namen der Arzneimittel, Drogen und Chemikalien.** Eine Sammlung der im Volksmunde gebräuchlichen Benennungen und Handelsbezeichnungen. Zusammengestellt von Dr. **J. Holfert.** Sechste, verbesserte und vermehrte Auflage. Bearbeitet von G. Arends. In Leinwand gebunden Preis M. 4,60.

**Spezialitäten und Geheimmittel.** Ihre Herkunft und Zusammensetzung. Eine Sammlung von Analysen und Gutachten. Zusammengestellt von **Ed. Hahn** und Dr. **J. Holfert.** Sechste, vermehrte und verbesserte Auflage, bearbeitet von G. Arends.
In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

**Das Mikroskop und seine Anwendung.** Handbuch der praktischen Mikroskopie und Anleitung zu mikroskopischen Untersuchungen. Von Dr. **Hermann Hager.** Nach dessen Tode vollständig umgearbeitet und in Gemeinschaft mit Regierungsrat Dr. O. Appel, Professor Dr. G. Brandes, Professor Dr. P. Lindner, Professor Dr. Th. Lochte neu herausgegeben von Dr. **Carl Mez,** Professor der Botanik an der Universität und Direktor des botan. Gartens zu Königsberg. Elfte, umgearbeitete Auflage. Mit 471 in den Text gedruckten Figuren. In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

**Bakteriologie und Sterilisation im Apothekenbetriebe.** Mit eingehender Berücksichtigung der Herstellung steriler Lösungen in Ampullen bearbeitet von Dr. **C. Stich,** Apothekenbesitzer, früher Oberapotheker am Städt. Krankenhaus in Leipzig, und Dr. **C. Wulff,** Oberapotheker an der Zentralapotheke der Berliner Städt. Krankenanstalten in Buch. Zweite, vollständig umgearbeitete und wesentlich erweiterte Auflage. Mit 105 teils mehrfarbigen Textabbildungen und 3 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

**Kommentar zum Deutschen Arzneibuch 5. Ausgabe 1910.** Auf Grundlage der Hager-Fischer-Hartwichschen Kommentare der früheren Arzneibücher unter Mitwirkung von Prof. Dr. J. Biberfeld-Breslau, Dr. P. W. Danckwortt-Breslau, Dr. G. Fromme-Halle a. S., F. M. Haupt-Greifswald, Dr. M. Pleissner-Dresden, Prof. Dr. H. Schulze-Halle a. S., Dr. W. Stüwe-Jena, Dr. O. Wiegand-Leipzig herausgegeben von Dr. **O. Anselmino,** Privatdozent an der Universität Greifswald, und Dr. **Ernst Gilg,** a. o. Professor der Botanik und Pharmakognosie an der Universität, Kustos am Kgl. Botanischen Museum in Berlin. Zwei Bände mit zahlreichen Textfiguren.
Preis je M. 15,—; in Halbleder gebunden je M. 17,50.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0276-1 DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0277-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0278-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0280-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170609-p0281-8
DFG