CHEMISCHES PRAKTIKUM FÜR ANFÄNGER

MIT BERÜCKSICHTIGUNG
DER TECHNOLOGIE VON
PROF. DR. ARTHUR BINZ

BERLIN
DRUCK UND VERLAG VON GEORG REIMER

1909

Inhalt.

	Seite
Literaturübersicht	6
I. Die Leichtmetalle und ihre Salze. Basen und Säuren.....	7—72
1. Natrium	7
2. Ammoniak	31
3. Kalium	36
4. Kalzium	39
5. Baryum	49
6. Strontium.....	53
7. Magnesium	54
8. Aluminium	56
9. Cerium, Thorium.....	70
II. Die Schwermetalle.....	73—141
1. Zink.....	73
2. Kadmium	81
3. Eisen	81
4. Mangan	90
5. Chrom	96
6. Nickel	101
7. Kobalt.....	103
8. Arsen.....	107
9. Antimon... ..	112
10. Zinn.....	115
11. Wismut.....	119
12. Blei	122
13. Kupfer	128
14. Quecksilber	132
15. Silber.....	137
16. Gold.....	140
Tabellen.. ..	142
Nachträge	148
Register	149

Vorwort.

Ein chemisches Praktikum für Anfänger soll die wesentlichsten Reaktionen der wichtigsten anorganischen Substanzen zum Gegenstand haben. Dieser Lehrstoff kann in zweifacher Weise übermittelt werden. Entweder „man macht die Schüler lediglich mit der Art und Weise bekannt, wie rein wissenschaftliche Fragen lösbar sind“¹⁾, oder aber man knüpft an die Verfahren der Technik an.

L i e b i g hat letztere Methode grundsätzlich verworfen und nur die erstere ausgebildet, weil die angewandte Chemie seiner Zeit noch zu unentwickelt war, um didaktisch Geeignetes zu bieten. Aus seiner Schule sind Generationen der tüchtigsten Praktiker hervorgegangen, und die Folge davon war die Durchdringung der angewandten Chemie mit wissenschaftlichem Geiste. Dadurch erhielt sie jenen didaktischen Wert, der ihr zu Liebigs Zeit abging. Es besteht darum heute kein Bedenken mehr, auch solche Stoffe beim Studium heranzuziehen, die der Industrie entlehnt sind. Allerdings geschieht es im Laboratorium nur bei einzelnen, für vorgeschrittene Schüler bestimmten Versuchen und mitunter bei Doktorarbeiten. Der Anfängerunterricht ist durchweg noch nach L i e b i g s Prinzip organisiert, weil es durch Zeit und Erfolg gleichsam geheiligt ist.

Mit diesem traditionellen System sind nicht alle neueren Unterrichtszwecke vereinbar. An Lehranstalten, die un-

¹⁾ J. v. Liebig, Über das Studium der Naturwissenschaften und über den Zustand der Chemie in Preußen, 1840 (Reden und Abhandlungen, 1874, S. 30).

mittelbar praktische Ziele verfolgen müssen, insbesondere an Handelshochschulen, genügt es nicht, wenn lediglich solche Präparate und Reaktionen vorkommen, die theoretische Einblicke gewähren; vielmehr will der Studierende die wichtigsten Waren der Großindustrie (wie z. B. Chilesalpeter, Carnallit, Thomasmehl, Zement u. a.), die sonst nur im Kolleg gezeigt werden, als Übungsobjekte in die Hand bekommen.

Diesem Bedürfnis tragen die experimentellen Leitfäden, die an Universitäten und technischen Hochschulen eingeführt sind, nicht Rechnung, und darum wird in vorliegendem „Praktikum“ der Versuch gemacht, die wissenschaftlichen Grundlagen der anorganischen Chemie mit den technologischen zu vereinigen.

Bei der Einteilung des Stoffes wurde dem speziellen Zweck entsprechend von den verschiedenen wissenschaftlich bewährten Gesichtspunkten derjenige gewählt, der zugleich industrielle Verhältnisse zu erkennen gestattet: Der erste Abschnitt handelt von den Leichtmetallen, Basen, Salzen und Säuren; der zweite von den hüttenmännisch wichtigsten Schwermetallen.

Das Experimentelle ist so einfach gehalten, daß Anfänger es ausführen können. Die Apparate sind nur insoweit beschrieben, als sie vom Studierenden zusammengestellt werden müssen. Dagegen wurde auf eine Erläuterung derjenigen Utensilien verzichtet, deren Gebrauch vom Leiter des Unterrichts mühelos gezeigt werden kann. Die Übungen sind als Vorbereitung zum Studium der qualitativen Analyse gedacht. Um den Stoff nicht allzu sehr zu häufen, wurde eine Reihe von Reaktionen weggelassen, die man sonst schon im Anfängerkursus zu bringen pflegt, die sich aber ebenso gut bei der Analyse lernen lassen, z. B. die Bildung von pyrantimon-saurem Natrium, von Platinsalmiak, und ähnliches.

Die den „Versuchen“ hinzugefügten theoretischen Erklärungen sind in ihrer Kürze selbstverständlich nicht erschöpfend und sollen lediglich auf das Wichtigste hinweisen.

Zwecks eingehenderen Studiums ist eine Anzahl neuerer Lehrbücher genannt. —

Bei der Ausarbeitung eines Teiles der Versuche wurde ich von Herrn stud. rer. merc. Carlos Huber auf das dankenswerteste unterstützt.

A. Binz.

Berlin, Ostern 1909,
chemisches Institut der Handelshochschule.

Literatur zur Einführung in die anorganische Chemie

(mit alphabetischer Reihenfolge der Autoren).

1. Allgemeine Chemie: H. Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 1906. — H. Hirzel, Katechismus der Chemie, 1901. — Hollemann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 1906. — S. M. Jørgensen, Grundbegriffe der Chemie, 1903. — H. Klinger, Richters Lehrbuch der anorganischen Chemie, 1906. — L. Meyer-E. Rimbach, Grundzüge der theoretischen Chemie, 1907. — W. Nernst, Theoretische Chemie, 1907. — W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, 1904. — W. Ostwald, Die Schule der Chemie, 1904.

2. Technische Chemie: H. Blücher, Auskunfts- buch für die chemische Industrie, 1908/1909. — F. Fischer, Handbuch der chemischen Technologie, 1900. — H. Grossmann, Die Bedeutung der chemischen Technik für das deutsche Wirtschafts- leben, 1907. — F. Heusler, Chemische Technologie, 1905. — P. Kersting und M. Horn, Katechismus der chemischen Technologie, 1902. — W. Kockerscheidt, Über die Preisbewegung chemischer Produkte, 1905. — H. Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie, 1907. — G. Schultz, Kurzes Lehr- buch der chemischen Technologie, 1903. — H. Schultze, Die Entwicklung der chemischen Industrie in Deutschland seit dem Jahre 1875, 1908. — H. Wichelhaus, Vorlesungen über chemische Technologie, 1906. — O. N. Witt, Die chemische Industrie des Deutschen Reiches im Beginne des zwanzigsten Jahrhunderts, 1902. —

Eine Zusammenstellung der wichtigsten technologischen Spezial- literatur siehe in dem Lehrbuch von Ost. Einige neuere Werke sind in den Anmerkungen dieses „Praktikums“ zitiert.

I. Die Leichtmetalle und ihre Salze. Basen und Säuren.

1. Natrium.

Versuch 1. Ein Glaskolben von etwa 500 ccm Inhalt wird mit 30 g Chlornatrium (Kochsalz) beschickt. Man schlieÙe das Gefäß mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. Durch die eine Öffnung führt

Fig. 1.

ein Trichter, der bis nahe an den Boden reicht oder durch Anfügen eines Glasrohres mittelst eines kurzen Stückes Gummischlauch entsprechend verlängert wird (Fig. 1). In der anderen Öffnung steckt ein im „Schmetterlingsbrenner“ gebogenes Rohr, welches in einem Kolben mit 100 ccm Wasser mündet, ohne einzutauchen.

Hier wie bei allen folgenden Versuchen wird destilliertes Wasser angewandt, weil die Mineralsubstanz des gewöhnlichen Wassers die Versuchsergebnisse beeinträchtigt.

Man gieße 30 ccm konz. Schwefelsäure zu 16 ccm Wasser (nicht umgekehrt, da in diesem Falle Spritzen eintritt), lasse die Mischung durch den Trichter auf das Salz fließen und erwärme auf einem „Drahtnetz“ mit darunter gestelltem „Bunsenbrenner“, wobei der Apparat zweckmäßig in den „Abzug“ gestellt wird. Es entweicht ein Gas, Chlorwasserstoff; im Kolben bildet sich Natriumsulfat:

Das Gas würde die Atmungsorgane angreifen, wenn es in den Raum entweiche. Da es aber eine starke Verwandtschaft zu dem vorgelegten Wasser hat, so wird es von diesem absorbiert, was deutlich an den entstehenden „Schlieren“ zu beobachten ist. Die Verwandtschaft zum Wasser ist so groß, daß letzteres aufgesaugt werden würde, wenn das Glasrohr in die Flüssigkeit tauchte, was man darum vermeidet.

Natriumsulfat¹⁾ dient hauptsächlich zur Fabrikation von Soda²⁾ und von Glas. In ersterem Falle verschmilzt man es mit Kalkstein und Kohle, in letzterem mit Kalkstein, Kohle und Sand.

Chlorwasserstoff in wäßriger Lösung wird Salzsäure genannt.

Versuch 2. Die bei Versuch 1 erhaltene Salzsäure wird in einen Glaszylinder gefüllt und mit dem Aräometer auf ihren Gehalt geprüft.

Das Aräometer zeigt das spezifische Gewicht (Volumgewicht) von Flüssigkeiten an. Bei einer großen Reihe von Lösungen hat man analytisch den Prozentgehalt an gelöster Substanz

¹⁾ Th. Meyer, Fabrikation von Sulfat und Salzsäure, 1907.

²⁾ Es empfiehlt sich, die Soda und ihre Eigenschaften einem späteren Kapitel vorzubehalten, da die betreffenden Reaktionen zu den komplizierteren gehören.

ermittelt, der dem jeweiligen Volumgewicht entspricht. Die betreffenden Daten sind tabellarisch geordnet (s. am Schluß des Buchs) und werden bei aräometrischen Messungen eingesehen.

Die Richtigkeit aräometrischer Gehaltsbestimmungen knüpft sich an die Voraussetzung, daß neben dem Lösungsmittel nur eine einzige Substanz in der Lösung vorhanden ist.

Beim wissenschaftlichen Arbeiten benutzt man Aräometer, die das spezifische Gewicht bezogen auf Wasser angeben und nach Dezimalstellen eingeteilt sind. In Fabriken werden ganzzahlig geaichte Aräometer benutzt, und zwar auf dem Kontinent die von Baumé (Bé.), in England die von Twaddle (Tw.).

Versuch 3. Man tauche einen Glasstab in Salzsäure und benetze damit blaues Lackmuspapier. Dasselbe färbt sich rot, eine Reaktion, die allen Säuren gemein ist.

Das mit Lackmus gefärbte Papier ist meist durch die Säuredämpfe des Laboratoriums rot gefärbt, auch wenn es ursprünglich blau war. Die blaue Farbe wird, wenn nötig, für Versuch 3 wieder hergestellt, indem man das Papier anfeuchtet und in die Mündung eines mit Ammoniaklösung gefüllten Gefäßes hält.

Der Lackmusfarbstoff wird durch Fermentation von Orseilleflechten gewonnen.

Versuch 4. Zum Nachweis des Wasserstoffs im Chlorwasserstoff übergieße man einige Stücke Zink in einem Reagenzglas mit konzentrierter Salzsäure. Es entweicht ein Gas, das sich entzünden läßt und dadurch als Wasserstoff erkannt wird.

Die erste dieser Gleichungen enthält eine wesentliche Charakteristik aller Säuren: Es sind wasserstoffhaltige Verbindungen, deren Wasserstoff sich durch Metall ersetzen läßt. Die so entstehenden Produkte nennt man Salze.

Die zweite Gleichung zeigt die Synthese des Wassers, welches bei Versuch 4 in Form von Dampf entweicht.

10 Die Leichtmetalle und ihre Salze. Basen und Säuren.

Wasserstoff ist 14,3 mal leichter als Luft und eignet sich darum zum Füllen von Luftballons. Zu dem gleichen Zwecke kann man Leuchtgas benutzen, welches etwa

48	Proz.	Wasserstoff
32	„	Methan (CH ₄)
8	„	Kohlenoxyd (CO)

enthält. — Ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff explodiert beim Entzünden und wird darum Knallgas genannt.

Versuch 5. Zum Nachweis des Chlors im Chlorwasserstoff erhitzt man unter dem Abzug 20 g grob gepulverten Braunstein (Mangansuperoxyd) in dem bei Versuch 1 gebrauchten (vorher gereinigten) Apparat mit 200 ccm konzentrierter Salzsäure. Den längeren Schenkel des zweimal rechtwinklig gebogenen Rohres lasse man nicht, wie bei Versuch 1, über dem Wasserspiegel enden, sondern in 200 ccm Wasser eintauchen. Es entweicht ein gelbes, die Lunge angreifendes Gas, das wegen seiner Farbe nach einem griechischen Wort Chlor genannt wird und sich in Wasser zu „Chlorwasser“ löst.

Nach der Methode von Versuch 5:

wurde von 1799 bis 1871 Chlor fabriziert. In letzterem Jahr gelang die technische Oxydation von Salzsäure mit Luftsauerstoff. Dazu kam später die Chlordarstellung durch Elektrolyse von Chlornatrium und Chlorkalium.

Chlor dient zur Fabrikation von Chlorkalk, zur Gewinnung von Brom und als Hilfsmaterial in der Industrie organischer Stoffe (Chloressigsäure für die Indigosynthese, Chloroform, Chloralhydrat u. a.).

Versuch 6. Eine der wesentlichsten Eigenschaften des Chlors, seine bleichende Wirkung, zeigt sich, wenn man ein Stück gefärbten Kattun (Baumwollgewebe) im Reagenzglas mit dem Chlorwasser von Versuch 5 erwärmt. Besonders geeignet sind Ausfärbungen von Indigo oder von Alizarinrot. Hat man solche nicht zur Verfügung, so nehme man einige

tronen weg. Danach ist die Gleichung für die elektrolytische Dissoziation des Chlornatriums:

Diese Auffassung¹⁾ hat Wert als vortreffliches Mittel zur Veranschaulichung elektrolytischer Vorgänge und ist insofern experimentell begründet, als die Existenz negativer Elektronen physikalisch festgestellt ist. Ihre Größe beträgt etwa $\frac{1}{1800}$ des Wasserstoffatoms. Dagegen hat man positive Ionen bisher nicht aufgefunden.

Eine andere Anschauung²⁾ sieht von den Elektronen ab und erklärt die Eigentümlichkeit der Ionen daraus, daß sie einen anderen „Energiegehalt“ haben als die elektrisch neutralen Atome, ähnlich wie roter und gelber Phosphor, Sauerstoff und Ozon durch die Verschiedenheit der Energie charakterisiert sind, die sie bei ihren Reaktionen äußern. —

Das Chlor entzieht sich bei Versuch 10 der Beobachtung, da die entstehende Menge zu gering ist, um in erkennbarer Weise auf Lackmus zu wirken. Auch das Natrium wird nicht als solches sichtbar, indem es sofort mit Wasser Natriumhydroxyd bildet:

Die so entstandene Natronlauge ruft selbst in sehr geringer Menge auf Lackmus Blaufärbung hervor. Hierbei dissoziiert das Natriumhydroxyd:

Die Natriumionen sind an der Blaufärbung des Lackmus nicht beteiligt. Es ist dies vielmehr lediglich eine Wirkung der „Hydroxylionen“. In derselben Weise äußern sich alle „Metallhydroxyde“ („Basen“), soweit sie in Wasser elektrolytisch dissoziieren. Beispiele sind Kaliumhydroxyd, KOH, Calciumhydroxyd, Ca(OH)₂, Ammoniumhydroxyd, NH₄OH.

¹⁾ Nernst, Theoretische Chemie, 1907, S. 391.

²⁾ Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chemie 1904, S. 200. — L. Meyer-E. Rimbach, Theoretische Chemie, 1907, S. 267.

Versuch 11. Daß wirklich bei Versuch 10 intermediär Natrium entsteht, zeigt sich, wenn man Natrium in ein Becherglas mit Wasser wirft. Das Metall verschwindet unter stürmischer Entwicklung von Wasserstoff. Die Lösung bläut Lackmus, enthält also die Hydroxyljonen des Natriumhydroxydes.

Man wähle zu dem Versuch ein höchstens erbsengroßes Stück Natrium. Bei größeren Stücken kann die Wasserstoffentwicklung explosionsartig verlaufen.

Bei diesem Versuch schwimmt das schmelzende Natrium auf Wasser. Es gehört in die Gruppe der „Leichtmetalle“. Dahin rechnet man diejenigen Metalle, deren spezifisches Gewicht nicht mehr als 4 beträgt. Ihr gemeinschaftliches Kennzeichen ist die stark entwickelte Affinität zu anderen Elementen, insbesondere zum Sauerstoff, woraus folgt, daß es schwer ist, sie aus ihren Verbindungen zu isolieren. Diese Metalle werden darum technisch überhaupt nicht oder nicht in größeren Mengen dargestellt (Kalium, Baryum, Strontium, Calcium) oder aber nur mit Hilfe besonders wirkungsvoller, erst in neuerer Zeit entwickelter Methoden, insbesondere durch Elektrolyse der feuerflüssigen Verbindungen (Natrium, Magnesium, Aluminium).

Im Gegensatz dazu lassen sich die „Schwermetalle“, deren spez. Gewicht über 4 liegt, relativ leicht von anderen Elementen trennen. Es genügt dazu die alte metallurgische Operation des Glühens der Erze mit Kohle. —

Natrium gewinnt man durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumhydroxyd. Es dient hauptsächlich als Hilfsmaterial in der Cyanidindustrie. Außerdem wird es nach erfolgter Überführung in Natriumamid, NaNH_2 , bei der Indigosynthese gebraucht. Ferner gewinnt man durch Verbrennen von Natrium Natriumsuperoxyd.

Versuch 12. 3 g Borsäure, BO_3H_3 , werden in 75 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 1 g Natriumsuperoxyd, Na_2O_2 , versetzt. Erwärmt man einige ccm der erkalteten Lösung mit etwa $\frac{1}{2}$ ccm einer 0,1-prozentigen Lösung von Kristallviolett, so verschwindet die Farbe.

Man hüte sich, Natriumsuperoxyd mit Papier oder anderen brennbaren Substanzen in Berührung zu bringen.

Natriumsuperoxyd zerfällt in Wasser nach folgenden Gleichungen: