

II. Abschnitt.

8. Chlorbaryum.

Im Röhrchen erhitzt verliert es Wasser und schmilzt erst bei hoher Temperatur. Am Platindraht in die Flamme gebracht, färbt es diese grünlich und zeigt nach längerem Glühen alkalische Reaction (?). Schmeckt bitter und salzig; giftig. Löslichkeit in Wasser (?), Alkohol (?), Reaction (?), Krystallisation (?), Zusammensetzung des krystallisirten Salzes (?).

Die concentrirte Lösung des Salzes gibt mit Kali- oder Natronlauge einen voluminösen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen grösstenteils auflöst; die heiss filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten krystallisirtes Baryumhydroxyd (?) aus. Der nicht lösliche Teil der Fällung verdankt seine Bildung Verunreinigungen der alkalischen Lauge (welchen?); er ist nach dem Auswaschen durch Behandlung mit einigen Tropfen Salzsäure zu untersuchen (?).

Ammoniak fällt Chlorbaryum nicht. Lässt man die mit Ammoniak versetzte Lösung an der Luft stehen, so wird sie nach einiger Zeit trübe (?).

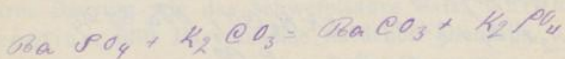
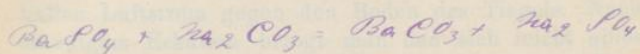
Kohlensaure Alkalien fallen aus der Lösung allen Baryt als weissen, in Säuren — nicht in Schwefelsäure (?) — unter Aufbrausen löslichen Niederschlag (?); die Fällung mit gewöhnlichem kohlensauren Ammonium wird erst durch Zusatz von Ammoniak und gelindes Erwärmen vollständig (?).

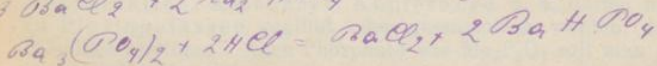
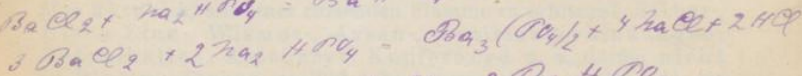
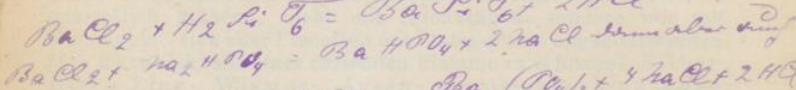
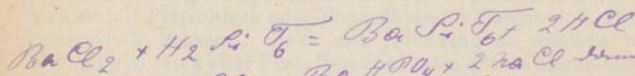
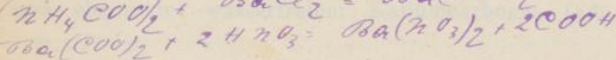
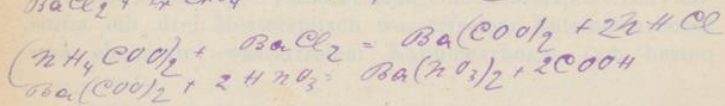
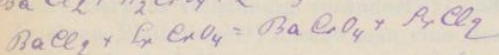
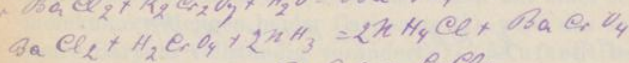
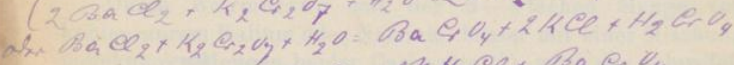
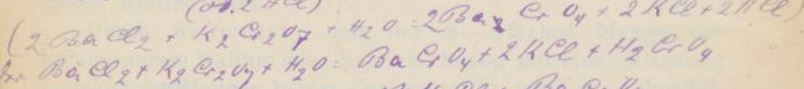
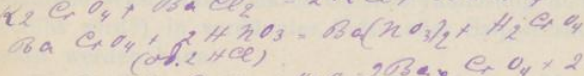
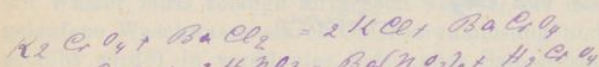
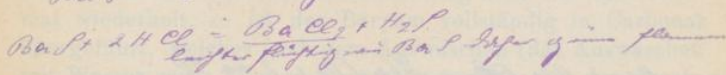
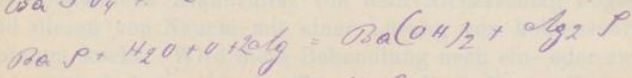
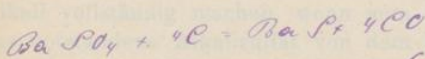
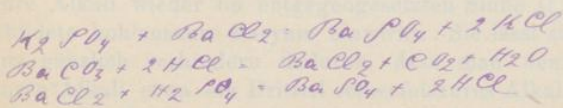
Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze, auch die Lösung von schwefelsaurem Calcium oder Strontium, fallen aus Baryumsalzen alles Baryum als weisses, feinpulvriges, schwefelsaures Baryum, welches fast in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Untersuchung des Baryumsulfates. Gefälltes Baryumsulfat ist sorgfältig (bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-reaction im Waschwasser) auszuwaschen! Durch kohlen-saure Alkalien wird das schwefelsaure Baryum in der Kälte zunächst nicht verändert; kocht man aber frischgefalltes Salz längere Zeit mit einer Lösung von kohlen-saurem Kalium oder Natrium, so geht es teilweise in kohlen-saures Baryum über. Die Umwandlung ist keine vollständige, weil das entstehende schwefel-saure Alkali wieder im entgegengesetzten Sinne (?) auf das gebildete kohlen-saure Baryum einwirkt. Sie lässt sich einer-seits gänzlich verhindern dadurch, dass man dem kohlen-sauren Alkali etwa ein Drittel schwefelsaures Alkali zusetzt; andererseits kann man die Zersetzung durch kohlen-saures Alkali vollständig machen, wenn man nach einigem Kochen das entstandene Alkalisulfat von dem Niederschlag abgiesst und diesen von Neuem mit einer Lösung von kohlen-saurem Natrium kocht. Wird diese Behandlung noch ein- oder zwei-mal wiederholt, so ist das Baryum vollständig in Carbonat übergeführt, welches nach dem Auswaschen (das Auswaschen mit Wasser muss solange fortgesetzt werden, bis das durch-gelaufene Waschwasser durch Chlorbaryumlösung nicht mehr getrübt wird?) in verdünnter Salz- oder Salpetersäure auf-gelöst werden kann.

Durch Schmelzen mit der 3—4fachen Menge von kohlen-saurem Kalium oder Natrium, besser mit einer Mischung molekularer Mengen beider Carbonate (?), wird das schwefel-saure Baryum vollständig verändert (?) («Aufschliessen»). In einem Platintiegel¹⁾ mische man eine Messerspitze Baryum-sulfat mit drei Messerspitzen wasserfreiem Natriumcarbonat und ebensoviel wasserfreiem Kaliumcarbonat (am besten

¹⁾ Plattingefässe dürfen nur auf Dreiecken gegläht werden, welche mit Platinblech oder Thonröhren umkleidet sind. Sie dürfen, namentlich glühend, nicht mit Eisenzangen, sondern nur mit Messingpincetten oder Pincetten mit Platinspitzen angefasst werden. Man hüte sich, mit einer russenden Flamme zu erhitzen! Silber-, Blei-, Zinn-, Wismut-, Arsen-, Antimonverbindungen, Aetzalkalien, Aetzbaryt, Kupferoxyd u. a. dürfen nicht in Plattingefässen gegläht oder geschmolzen werden, da sie dieselben zerstören! Auch Phosphate wie $Mg_2P_2O_7$ soll man nicht in Platintiegeln glühen.





molekul
dem
ruhig
drehe
kalte
ständ
Inhal
in W
hiera
säure
säure
unlös

I
draht
Bary
befest
schw
Befest
gefä

C
Bary
löslic
Fällu
Filtr
schla
saure
Stro

C
weis
ein
niak

I
Kies
unlös

I
Lösun
die
Steh
der

molekulare Mengen) innig zusammen und glühe zuerst über dem Brenner, dann mit dem Gebläse, bis die Schmelze ruhig fließt, was 10—15 Minuten in Anspruch nimmt. Dann drehe man die Flamme ab und richte noch kurze Zeit einen kalten Luftstrom gegen den Boden des Tiegels. Nach vollständigem Erkalten bringt man den sich leicht ablösenden Inhalt des Tiegels in ein Schälchen, löst unter Erwärmen in Wasser, filtrirt, wäscht heiss vollständig (?) aus, und löst hierauf den auf dem Filter bleibenden Rückstand in Salzsäure. Der wässerige Auszug ist nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbaryum, die salzsaure Lösung des in Wasser unlöslichen Rückstandes mit Schwefelsäure zu prüfen (?).

Durch Glühen in der Reductionsflamme am Platindraht oder am Kohlenstäbchen erleidet das schwefelsaure Baryum eine Veränderung (?). Leuchtfarben. Mit Wasser befeuchtet zeigt der Glührückstand alkalische Reaction und schwärzt Silber (?). Glüht man nochmals am Draht nach Befuchtung mit Salzsäure, so wird die Flamme grünlich gefärbt, was früher nicht zu bemerken war (?).

Chromsaures und dichromsaures Kalium fällen Baryumsalze gelb (?). Der Niederschlag ist in Wasser nicht löslich, wird aber durch Salz- oder Salpetersäure gelöst; die Fällung durch Kaliumdichromat ist nicht vollständig, das Filtrat gibt mit Ammoniak nochmals einen gelben Niederschlag (?). Gegen kohlen saure Alkalien verhält sich chromsaures Baryum wie das schwefelsaure Salz. Chromsaures Strontium fällt Baryumsalze natürlich ebenfalls.

Oxalsaures Ammonium fällt aus Baryumlösungen weisses oxalsaures Baryum, das leicht in Mineralsäuren (?), ein wenig auch in Essigsäure löslich ist und durch Ammoniak aus diesen Lösungen wieder gefällt wird (?).

Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_6 fällt körniges Kieselfluorbaryum (?), in verdünnten Säuren und Wasser fast unlöslich, in Alkohol ganz unlöslich.

Phosphorsaures Natrium gibt 1. mit Chlorbaryumlösung allein einen weissen, flockigen Niederschlag, während die Flüssigkeit schwach saure Reaction annimmt (?); beim Stehen, schneller beim Erwärmen, mit der Flüssigkeit wird der Niederschlag krystallinisch. Darnach reagirt die über-

stehende Flüssigkeit neutral (?). 2. Mit Chlorbaryum und Ammoniak entsteht ein kleisterähnlicher Niederschlag (?). Beide Baryumphosphate werden leicht von Säuren, selbst von Essigsäure, gelöst; Ammoniak erzeugt in diesen Lösungen einen kleisterähnlichen Niederschlag (?). Man löse die Baryumphosphate 1. und 2. nach völligem Auswaschen in möglichst wenig Salpetersäure, fälle mit Ammoniak und filtrire; das Filtrat von 1. enthält Phosphorsäure, das von 2. nicht (?). — Strukturformel der Baryumphosphate?

Concentrirte Salz- oder Salpetersäure bringen in concentrirten Baryumsalzlösungen krystallinische Niederschläge hervor, welche in Wasser löslich sind (?).

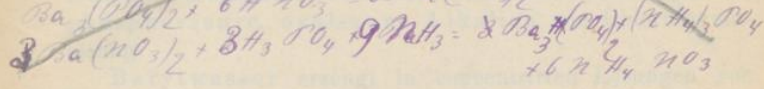
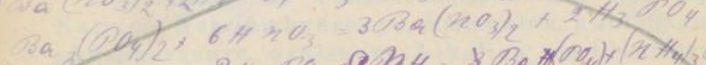
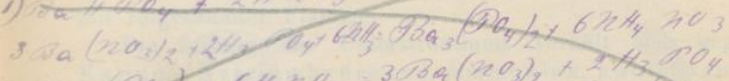
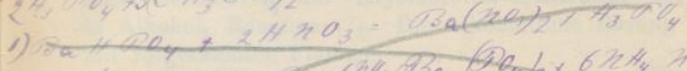
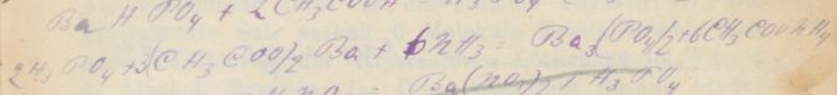
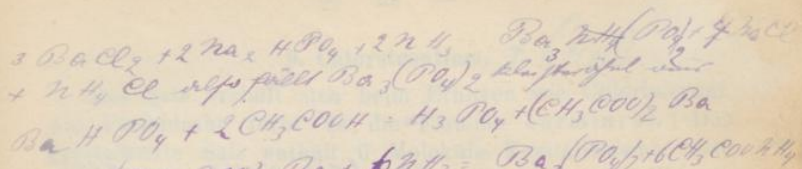
Baryumnitrat und Baryumchlorid sind in Alkohol nicht löslich. (Unterschied von Calcium, resp. Strontium s. u.)

Ausser Chlorbaryum wird von den Baryumverbindungen häufig das Baryumhydroxyd oder Baryhydrat als Reagens benützt, dessen Darstellung aus Chlorbaryum oben angegeben wurde. Im Grossen stellt man dasselbe gewöhnlich aus dem Sulfat dar (?). Es ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in Verbindung mit Krystallwasser $Ba(OH)_2 + 8H_2O$. Diese Krystalle schmelzen beim Erhitzen im Krystallwasser, welches bei Rotglut vollständig entweicht und das Hydrat $Ba(OH)_2$ zurücklässt; dieses verliert selbst beim stärksten Erhitzen kein Wasser, sondern schmilzt bei hoher Temperatur ohne Zersetzung. Das Baryumhydroxyd hat alle Eigenschaften eines kaustischen Alkalis (?), seine wässrige Lösung, Barytwasser, reagirt stark alkalisch und verhält sich gegen Säuren und Salze ähnlich wie Kalium- oder Natriumhydroxyd, nur mit dem Unterschiede, dass viele Baryumsalze in Wasser nicht löslich sind. Man verwendet daher Baryumhydroxyd, wo man eine in Wasser ziemlich lösliche alkalische Basis gebraucht, die durch Fällung leicht wieder zu entfernen ist (?).

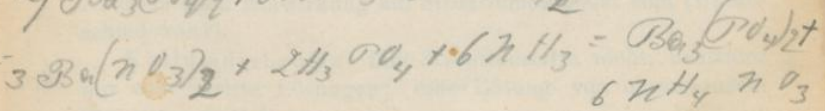
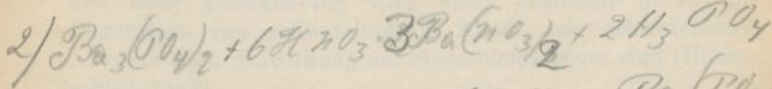
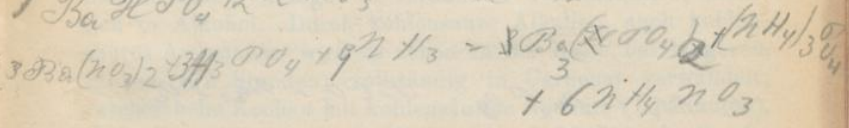
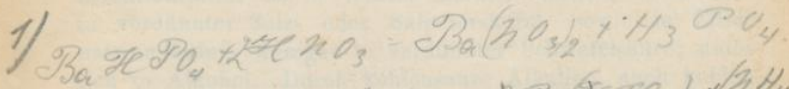
Alle in Wasser oder Säuren löslichen Baryumsalze sind giftig.

Quantitative Bestimmung des Baryums?

3 Ba
+ 2
Ba H
2 H₂ O₄
1) Ba H
3 Ba
Ba
3 Ba
1/2 Ba SO₄
2 Ba
1/ Ba
3 Ba
2/ Ba
3 Ba
vill

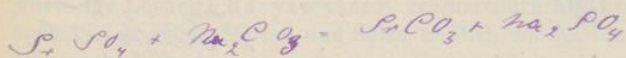
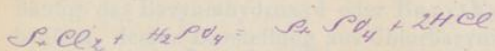
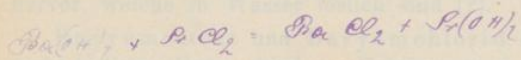


$1/2 BaSO_4 + 1 C = BaS + CO$ $BaSO_4$ *unvollständig* $BaSO_4$
 $2 BaS + C + H_2O = BaS + BaO + H_2$ $BaSO_4 + 2 H_2O = Ba(OH)_2 + BaSO_3$
 $2 BaS + C + H_2O = BaS + BaO + H_2$ $BaSO_4 + 2 H_2O = Ba(OH)_2 + BaSO_3$



voll $BaSO_4$

feroxydierter Ätznatron, in 20^{er} Stück. wäsig. ~~...~~



D
Am
kryst
mehr
in A
mit
I
Kal
pho
lösun
I
Stro
nam
Chlo
dass
Zeit
pulv
nach
Fäll
saur
Stro
in v
natr
lich
saur
Steh
rasc
und
Geg
Alk
schi
D
nur
Stro
O
nich
Bar

9. Chlorstrontium. $+ 6H_2O$

Das Salz verhält sich beim Erhitzen wie Chlorbaryum. Am Platindraht färbt es die Flamme carminrot. Das krystallisirte Salz enthält 6 Moleküle Krystallwasser, also mehr als Chlorbaryum. Krystallform, Löslichkeit in Wasser, in Alkohol, Reaction (?). Die alkoholische Lösung brennt mit rotgesäumter Flamme.

Die Lösung des Chlorstrontiums verhält sich gegen Kalium-, Natriumhydroxyd, Ammoniak, kohlensaure, phosphorsaure, oxalsaure Alkalien wie Chlorbaryumlösung.

Barytwasser erzeugt in concentrirten Lösungen von Strontiumchlorid einen Niederschlag (?), der in viel Wasser namentlich in der Wärme sich auflöst.

Verdünnte Schwefelsäure bringt in der Lösung des Chlorstrontiums einen so voluminösen Niederschlag hervor, dass die Flüssigkeit fast zum Gestehen kommt; nach kurzer Zeit, sehr rasch beim Erwärmen, wird der Niederschlag feinpulverig (?). Bei sehr starker Verdünnung erscheint erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, ebenso wenn die zur Fällung dienende Lösung von Schwefelsäure oder schwefelsaurem Salz sehr stark verdünnt ist (z. B. Gypslösung). Strontiumsulfat ist in Wasser merklich löslich, mehr noch in verdünnter Salz- oder Salpetersäure, sowie in Chlor-natriumlösung, weniger in verdünnter Schwefelsäure; unlöslich in Alkohol. Durch kohlensaure Alkalien, auch kohlen-saures Ammonium wird es schon in der Kälte bei längerem Stehen (12 Stunden) vollständig in Carbonat verwandelt; rascher beim Kochen mit kohlensaurem Natrium (10 Minuten), und diese Umwandlung wird nicht behindert durch die Gegenwart von schwefelsaurem Alkali, da schwefelsaure Alkalien ohne Einwirkung auf Strontiumcarbonat sind (Unterschied von?).

Kaliumdichromat fällt Strontiumsalze nicht, neutrales nur concentrirte Lösungen; eine Lösung von chromsaurem Strontium fällt Baryumsalze.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt die Strontiumsalze nicht, auch nicht auf Zusatz von Alkohol (Unterschied von Baryum).

Chlorstrontium ist in Alkohol löslich. Durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure wird es in Nitrat verwandelt. Dieses ist in Alkohol unlöslich.

Strontiumhydroxyd verhält sich in allen Stücken wie die entsprechende Baryumverbindung, nur ist das erstere schwerer löslich in Wasser. Ebenso zeigen im Allgemeinen die Strontiumverbindungen die grösste Uebereinstimmung mit den Baryumverbindungen, mit welchen sie grösstenteils isomorph sind. Namen, Zusammensetzung, Eigenschaften der häufiger vorkommenden Baryum- und Strontiummineralien (?).

10. Chlorcalcium. *+ 6H₂O*

Die Krystalle enthalten soviel Krystallwasser wie das Chlorstrontium (?) und schmelzen schon bei sehr gelindem Erwärmen im Krystallwasser. Chlorcalcium ist isomorph (?) mit Chlorstrontium. Bei stärkerem, vorsichtigem Erwärmen hinterbleibt eine poröse Masse (granulirtes Chlorecalcium), welche schliesslich schmilzt (geschmolzenes Chlorecalcium). Flammenfärbung rotgelb. Das entwässerte Salz erwärmt sich stark beim Befeuchten mit Wasser (?), das krystallisirte Salz löst sich in Wasser unter Kälteerzeugung (?); beide zerfliessen an der Luft (?). Löslichkeit in Alkohol (?). Reaction (?).

Kohlensaure Alkalien geben mit Chlorecalciumlösung kalt einen flockigen, voluminösen Niederschlag (?), bei längerem Stehen oder rasch beim Erwärmen setzt sich der Niederschlag zusammen, indem er in Wasser und Ammoniumsalzen absolut unlöslich wird. Eine Lösung von schwefelsaurem fixen (?) Alkali verändert ihn weder in der Kälte noch beim Kochen (Unterschied von Baryumcarbonat). Beim Glühen verliert das kohlensaure Calcium seine Kohlensäure sehr viel leichter als Strontiumcarbonat (mit einigen Splittern Marmor auf der Kohle auszuführen). Das zurückbleibende Calciumoxyd (gebrannter Kalk) mit wenig Wasser befeuchtet zerfällt unter lebhafter Wärmeentwicklung zu einem weissen Pulver von Calciumhydroxyd, Kalkhydrat oder gelöschtem Kalk, und dieses geht beim Glühen leicht unter Wasserabgabe wieder in wasserfreien Kalk über. Der ge-

Ba
Ca
Ba
Ca

Ca
Ca
Ca

Ca
Ca
Ca
Ca
Ca

Ba SO_4 Baryt
 Ba SO_4 Baryt
 Ba CO_3 Witherit
 Ba CO_3 Strontianit

$\text{Ca Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ Gips
 $\text{Ca Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 Ca Cl_2

Ca Cl_2

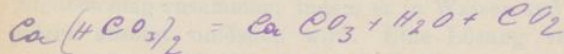
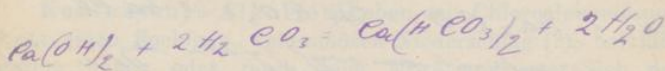
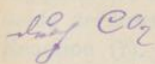
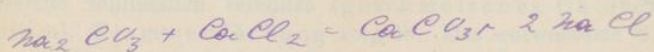
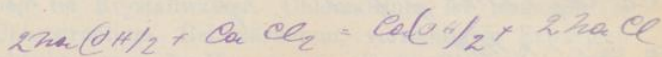
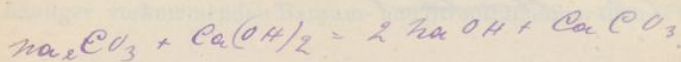
$\text{Ca Cl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Ca CO}_3 + 2\text{Na Cl}$

Ca CO_3 if CaCO_3 CaCO_3 CaCO_3

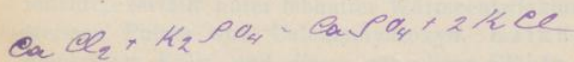
$\text{Ca CO}_3 = \text{Ca O} + \text{CO}_2$

$\text{Ca O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$

$\text{Ca(OH)}_2 = \text{Ca O} + \text{H}_2\text{O}$



*aus Rhenoboden: Talk, Gyps, Rhomb. Kalk, Quarz
 und ein Teil: Marmor, ferner als Ackerfrucht
 nützlich*



löschte Kalk bildet, mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, die Kalkmilch. Die klare wässrige Lösung des Calciumhydroxyds (zu bereiten durch Schütteln von gelöschtem Kalk mit viel kaltem Wasser und Filtriren) führt den Namen Kalkwasser. Calciumhydroxyd wirkt wie ein starkes (?) Alkali; obwohl es von Wasser nur spärlich gelöst wird, reagirt seine Lösung doch sehr stark alkalisch. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist grösser, als in heissem, weshalb eine kaltgestätigte Lösung sich beim Erhitzen trübt.

Eine verdünnte Lösung von kohlen-saurem Natrium werde unter öfterem Umschütteln und Erwärmen mit Kalkmilch versetzt, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit, in etwas Säure getropft, nicht mehr braust (?). (Darstellung von Aetzkali und Aetznatron.) Die filtrirte Flüssigkeit reagirt stark alkalisch und behält diese alkalische Reaction, wenn sie mit einer verdünnten Chlorcalciumlösung vermischt wird, während eine Lösung von kohlen-saurem Natrium mit genügend Chlorcalciumlösung versetzt und erwärmt, die alkalische Reaction vollständig verliert. Unterscheidung von kaustischem und kohlen-saurem Alkali (?).

Kalkwasser wird beim Stehen an der Luft allmählig trübe (?), rascher beim Daraufhauchen oder Durchblasen (?). Man leite Kohlensäure aus einem Kölbchen mit Gasleitungs-röhre (zu entwickeln mit Marmor und Salzsäure) in Kalkwasser, bis der entstandene Niederschlag vollständig wieder in Lösung gegangen ist (?). Diese Lösung scheidet beim Stehen an der Luft allmählig, beim Kochen rasch allen Kalk als krystallinischen Niederschlag (?) aus. (Kalkgehalt der Quellen-, Fluss- und Mineralwässer.)

Welche Gesteine bestehen aus kohlen-saurem Calcium? Dimorphie (?). Isomorphie der Carbonate einerseits von Calcium, Baryum, Strontium, Blei, andererseits von Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan (?).

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze geben mit sehr verdünnten Kalksalzlösungen keinen, mit etwas concentrirteren einen voluminösen, krystallinischen Niederschlag; bei genügender Concentration gesteht die Calciumlösung auf Zusatz von Schwefelsäure zu einem krystallinischen Magma. Der Nieder-

schlag (?) ist krystallwasserhaltig und wird weder beim Stehen noch beim Erwärmen in der Flüssigkeit feinpulverig. Er ist in Wasser merklich löslich, mehr in verdünnter Salz- oder Salpetersäure, unlöslich in Alkohol. Gegen kohlen saure Alkalien verhält er sich wie schwefelsaures Strontium (?). Von dem letzteren unterscheidet er sich durch die beträchtlich grössere Löslichkeit in Wasser, welche durch Zusatz von schwefelsaurem Ammonium noch vermehrt wird (?). Das natürliche schwefelsaure Calcium ist entweder wasserfrei (Anhydrit) oder krystallwasserhaltig (Gyps, Gypsspat, Alabaster, Marienglas). Brennen des Gypses (?). Erhärten des Gypsbreies (?).

Phosphorsaures Natrium erzeugt in den Lösungen der Calciumsalze einen weissen Niederschlag (?), der zuerst sehr voluminös aufgequollen ist, nach einiger Zeit aber sich zusammensetzt und krystallinisch wird. Frisch gefällt ist er leicht löslich in Essigsäure, krystallinisch geworden nicht mehr. In Salz- oder Salpetersäure in beiden Fällen löslich (?). Aus dieser Lösung wird durch Alkalien oder Alkalicarbonat Tricalciumphosphat gefällt. Beim Vermischen mit essigsaurem Natrium bleibt die saure Lösung, wenn sie nicht allzu concentrirt ist, klar.

Natürliches Vorkommen des Calciumphosphats (Phosphorit, Apatit, Knochenasche). Gewinnung von Phosphorsäure und Phosphor aus diesen Mineralien (?). Superphosphat (?).

Zur Scheidung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden hat man zwei Wege. 1. Mittels Zinn und Salpetersäure, vgl. S. 18. — 2. Man benützt die Unlöslichkeit des Ferriphosphats $FePO_4$ in Essigsäure. Die salz- oder salpetersaure Lösung des Phosphats werde mit kohlen saurem Natrium soweit neutralisirt, als ohne Bildung eines bleibenden Niederschlags möglich ist, mit viel Wasser verdünnt und mit essigsaurem Natrium versetzt. Man tropft dann Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit rot geworden (?), erhitzt zum Kochen und filtrirt heiss. Das Filtrat enthält den Kalk etc. und ist frei sowohl von Phosphorsäure als von Eisen (?). Genaueres bei Eisen Nr. 16.

Oxalsaures Ammonium gibt selbst in sehr verdünnten Calciumsalzlösungen (Gypswasser) einen weissen, feinpulvrigen

Ca PO₄

Ca PO₄

Gyp / w

Imp Gyp

3

2 Na₂ H

Ca (P)

Ca H

3 Ca Cl

Grün

Calcium

3 Ca Cl₂

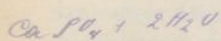
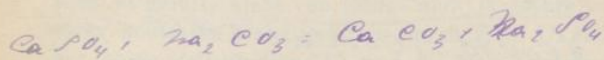
Ca PO₄

3 Ca Cl₂

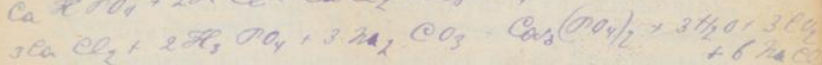
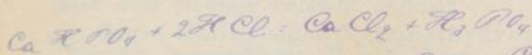
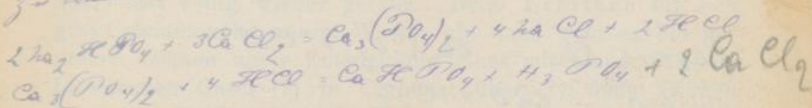
Ca Cl₂

Ca Cl₂

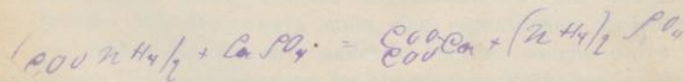
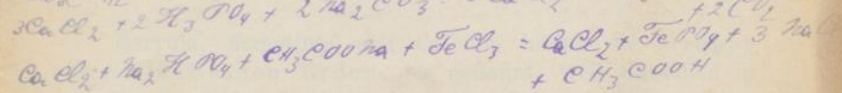
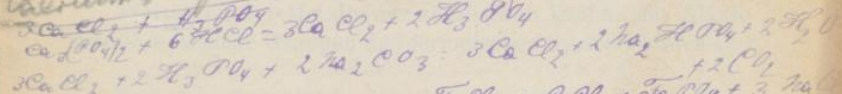
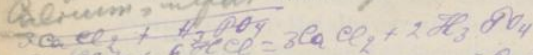
1000

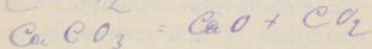
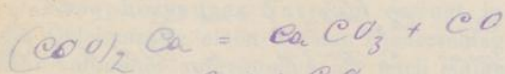
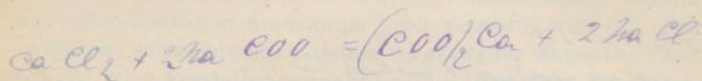
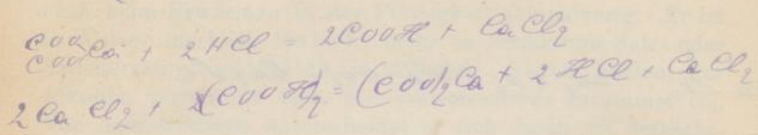
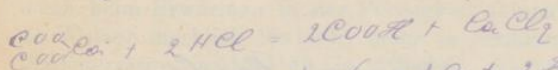
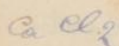


gibt auf 150-200° g. ab, und löst sich in 2 1/2
 In 99% wasser löslich bei 20°, 0 in 1000 wasser bei 100°
 zu wasser

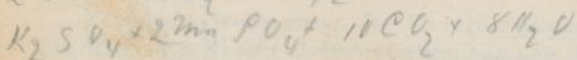
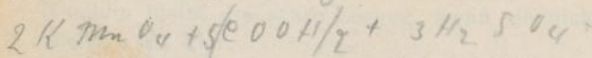


Genau von
 Calcium, und genau $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$





Wird durch Kupf mit 12 COOH bestimmt und
dann die Reduktion durch Lösung



Nied
und
wird
eine
her
abfil
oxal
oxal
salz
Lösu
satio
das?
gibt
linde
bren
über
C
chro
verha
P
und
und
Bary
C
V
meta
B
der
ihren
lien
Alkal
der
dieser
durch
Phosp
teilen
viel
grosso

Niederschlag von oxalsaurem Calcium, welches in Wasser und Ammoniumsalzlösungen unlöslich ist; von Mineralsäuren wird es gelöst, nicht von Essig- und Oxalsäure. Die Fällung eines neutralen Calciumsalzes durch freie Oxalsäure ist daher keine vollständige (?), und die von oxalsaurem Calcium abfiltrirte Flüssigkeit wird durch essigsaures Natrium (?), oxalsaures Ammonium (?), Ammoniak (?) getrübt. Neutrale oxalsaure Alkalien dagegen fallen aus neutralen Calciumsalzlösungen das Calcium vollständig aus (?). Aus seiner Lösung in Säuren wird das Calciumoxalat durch Neutralisation vollständig oder durch Essigsaueremachen (wie geschieht das?) fast völlig wieder gefällt. Beim Erhitzen für sich gibt Calciumoxalat zuerst Wasser ab, dann geht es bei gelindem Glühen unter Entwicklung eines mit blauer Flamme brennenden Gases (?) in Carbonat über (?); beim Glühen über dem Gebläse entsteht daraus?

Gegen Kalium- und Natriumhydroxyd, Ammoniak, chromsaure Alkalien, Kieselfluorwasserstoffsäure verhalten sich die Calciumsalze ähnlich wie die Strontiumsalze.

Krystallisirtes salpetersaures Calcium ist in Alkohol und auch in einem Gemisch aus gleichen Raumteilen Alkohol und Aether leicht auflöslich. (Scheidung von Strontium und Baryum.)

Quantitative Bestimmung des Calciums?

Wertigkeit der Metalle der alkalischen Erden, der Alkalimetalle? Welche Gruppen des periodischen Systems bilden sie?

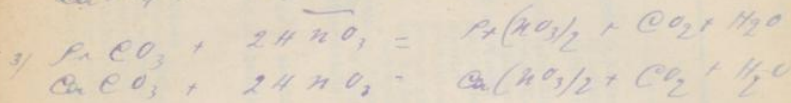
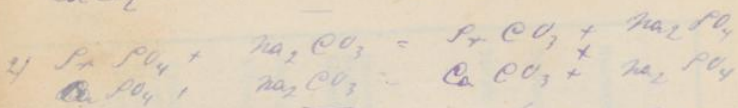
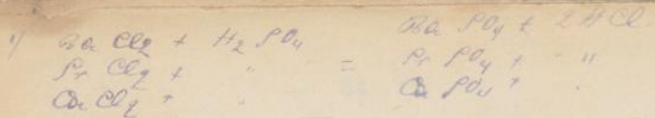
Baryum, Strontium und Calcium bilden die Gruppe der alkalischen Erden, so genannt, weil dieselben in ihrem chemischen Verhalten zwischen den eigentlichen Alkalien und eigentlichen Erden in der Mitte stehen. Mit den Alkalien haben sie die Löslichkeit und alkalische Reaction der Hydroxyde gemein, sie unterscheiden sich aber von diesen durch den geringeren Grad dieser Löslichkeit und durch die Unlöslichkeit der normalen (?) Carbonate und Phosphate, welche letztere Eigenschaft sie mit den Erden teilen. Die Magnesia steht den eigentlichen Erden sehr viel näher als die drei anderen Oxyde, welche unter sich grosse Uebereinstimmung im chemischen Verhalten zeigen.

	Ba	Sr	Ca
Hydroxyde in kaltem Wasser	löslich	schwer löslich	sehr schwer löslich
" in heissem "	leichter löslich	als in kaltem	schwerer als in kaltem
" beim Glühen	ohne Zersetzung schmel- zend	schmilzt und verliert schwierig Wasser	schmilzt nicht und wird leicht wasserfrei
Carbonate beim Glühen	nicht zersetzt	schwer zersetzt	leichter zersetzt
" Natrium	in Sulfat ver wandelt	nicht in Sulfat ver wandelt	merklich löslich
Sulfate in Wasser und in Säuren	unlöslich	schwer löslich	vollst. 1:450
" mit kohlensaurem Ammoniak kalt	1:50000	1:12000	vollst.
" digerirt	nicht	vollständig	in Carbonat
" mit kohlensaurem und schwefelsaurem	gar nicht	vollständig	ver wandelt
" Natron gekocht	unvollständig	vollständig	vollst.
" mit kohlensaurem Natrium gekocht	nicht gelöst	nicht gelöst	gelöst
" schwefelsaurem Ammoniak gekocht	unlöslich	merklich löslich	leichter löslich
Chromate in Wasser	sehr schwer	schwerer	nicht löslich
Oxalate in Wasser	schwer löslich	löslich	löslich
Kieselfluormetalle in Wasser und verdünnten	nicht löslich	löslich	löslich
Säuren	unlöslich	warm	leicht löslich
Chloride in absolutem Alkohol	unlöslich	löslich, besonders	leicht löslich
unter Zusatz von Alkohol	unlöslich	warm	leicht löslich
Nitrate in absolutem Alkohol	unlöslich	unlöslich	leicht löslich
Reagens.			
Gypslösung	sofort Fällung	nach einiger Zeit	gar nicht
Strontiumnitratlösung	geräth	nicht gefällt	nicht gefällt
Strontiumchromatösung	geräth	nicht gefällt	nicht gefällt
Flammenfärbung (bei Gegenwart der 3 Metalle			
nacheinander durch längere Behandlung			
unter zeitweisem Befeuchten mit Salz-			
säure in der Flamme zu erkennen)	gelbgrün	carminrot	gelbrot

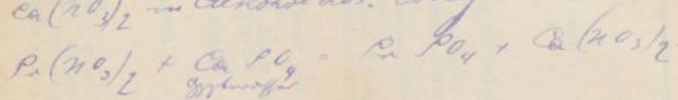
Ba

Sr

Ca



$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ im Alkoholabz. löslich



lie
unt
um
für
steh

(je
die
2.

Bar
in
wir
etw
fäll
wir
con
nial
mit
Nat
Fäl
um
filtr
star
lun
wäh
Au
Bar
Nit
ab
ein
Rü
geb
zur
geb

Calcium, Strontium, Baryum werden von den Alkalien gemeinsam geschieden durch kohlen-saures Ammonium unter Zusatz von Ammoniak und Chlorammonium (letzteres um Magnesia in Lösung zu erhalten, siehe Nr. 11). Ihre für die Analyse wichtigsten Eigenschaften sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Scheidung von Calcium, Strontium, Baryum.

Man stelle eine Mischung von ungefähr gleichen Teilen (je eine gute Messerspitze voll) der Chloride her und führe die Scheidung mit je einem Drittel der Mischung nach der 1., 2. und 3. Methode durch.

1. *Methode.* Diese beruht auf der Verwandlung des Baryums in eine säureunlösliche, des Strontiums und Calciums in eine säurelösliche Form. — Die Lösung der Chloride wird mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure d. h. mit etwas mehr Schwefelsäure versetzt als zur vollständigen Ausfällung der Metalle als Sulfate erforderlich ist. Hierauf wird Flüssigkeit sammt Niederschlag entweder a) mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat und Ammoniak circa 12 Stunden lang kalt zusammengestellt; oder b) mit einer Lösung von 2 Teilen Natriumcarbonat und 1 Teil Natriumsulfat 10—15 Minuten lang gekocht. In beiden Fällen setzen sich Calcium- und Strontiumsulfat in Carbonat um, während Baryumsulfat unverändert bleibt (?). Man filtrire ab, wasche vollständig aus (?) und behandle den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure. Unter Kohlensäureentwicklung gehen Calcium und Strontium als Nitrate in Lösung, während Baryumsulfat zurückbleibt. Letzteres muss nach dem Auswaschen am Platindraht mit Salzsäure befeuchtet eine reine Baryumflamme geben (Identitätsreaction). Die Lösung der Nitrate wird im Schälchen zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol solange ausgezogen, bis der Rückstand eine reine Strontiumflamme gibt. Der in Wasser gelöste Rückstand muss ferner mit Gypslösung ... Fällung (?) geben. Der erste alkoholische Auszug wird vorsichtig (?) zur Trockne verdampft. Er muss eine reine ... flamme geben; seine Lösung muss mit Ammoniumoxalat einen auch

in viel Essigsäure unlöslichen Niederschlag geben. — Das Verfahren ist auch quantitativ.

2. *Methode.* Diese Methode führt bei sehr exacter Ausführung ebenfalls scharf und schneller als Methode 1 zum Ziel. Die Chloride werden in einem Schälchen viermal mit wenig concentrirter Salpetersäure über einer kleinen Flamme unter dem Abzug zur Trockne eingedampft (nicht überhitzen), wodurch sie in Nitrate verwandelt werden; Prüfung (?). Der trockene Salzrückstand wird viermal mit kaltem absolutem Alkohol ausgezogen. Die Auszüge hinterlassen beim Eindampfen salpetersaures Calcium. Der Rückstand werde getrocknet, im Tiegel geglüht (?) und nach der Auflösung in Salzsäure (?) wieder eingetrocknet, im Reagenrohr sechsmal mit wenig absolutem Alkohol ausgekocht und dekantirt, bis der Rückstand, Chlorbaryum, die reine Baryumflamme gibt. Die alkoholischen Auszüge hinterlassen beim Verdunsten Chlorstrontium (?).

3. *Methode.* Diese Methode ist besonders geeignet für den schnellen Nachweis von Baryum und Calcium nebeneinander. Bei Anwesenheit geringer Mengen von Strontium ist der Nachweis des letzteren nicht ganz sicher. Die Lösung der Chloride wird mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt bis die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist und darauf schwach ammoniakalisch gemacht (?). Die Flüssigkeit wird dann mit Essigsäure wieder angesäuert (?) und hierauf filtrirt, der Niederschlag ist Baryumchromat. Das Filtrat wird in zwei Hälften geteilt. Die eine Hälfte wird mit Gypswasser versetzt; es fällt — bei geringen Mengen von Strontium erst nach einigem Stehen — Strontiumsulfat. Die andere Hälfte gibt mit Ammoniumoxalat versetzt eine weisse Fällung von in Essigsäure unlöslichem Calciumoxalat.

11. Magnesiumsulfat, schwefelsaures Magnesium, Bittersalz.

Feine Nadeln, luftbeständig, schmilzt bei gelindem Erhitzen im Krystallwasser (wie viel?). Nach dem Abtreiben des Wassers hinterbleibt eine weisse Masse, welche nur in sehr hoher Temperatur zum Schmelzen kommt. Nach heftigem Glühen in der Reductionsflamme bringt der Rückstand, auf

Ba C
P L
Ca C

Ca (M)

Ba C
P L

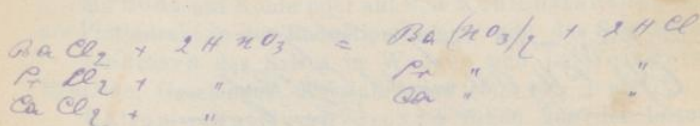
Ba
P

2 Ba C

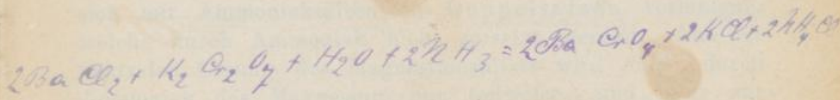
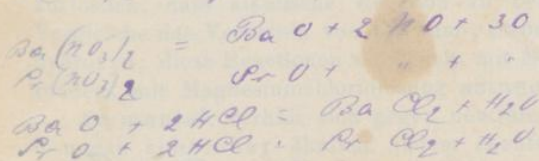
Mg

Das
ter
um
mit
me
en),
Der
ab-
ssen
and
Auf-
rohr
und
eine
ter-

für
pen-
tium
ung
omat
t ist
ssig-
und +
Das
wird
von
Die
eisse



$Ca(NO_3)_2$ Lösung



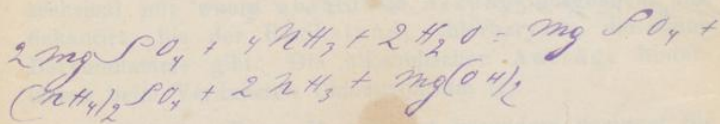
im Lsg. Indikator des Rieselcit
mg $PO_4 + 7H_2O$ Reinit?

rsalz.
Er-
eiben
ur in
tigem
, auf

reduziert sich MgO

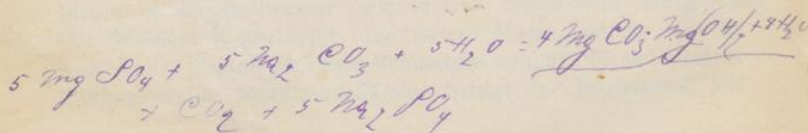
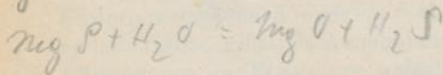
+

in Schmelze mit CO_2
in CO_2 , CH_2OH und CO_2
in CO_2 , CH_2OH , CO_2



Hal. Mg oxid

Mg S reduziert sich tief bis zum van Mg mit
Oxygenabgabe



Curcupapier gelegt und mit Wasser befeuchtet, Bräunung hervor, schwärzt aber Silber nicht (?).

Mit Soda auf Kohle oder auf dem Kohlenstäbchen oder am Platindraht in der Reductionsflamme gibt das Salz Hepar.

Löslichkeit des Salzes in Wasser und in Weingeist, Reaction, Geschmack, Krystallisation (?).

Kalium-, Natriumhydroxyd fallen aus der Lösung des Magnesiumsalzes Magnesiumhydroxyd als voluminösen Niederschlag. In Wasser ist er kaum, immerhin aber soviel auflöslich, dass alkalische Reaction zu bemerken ist. — Vergleiche das Verhalten von Calcium-, Strontium-, Baryumhydroxyd; diese Reactionen sind nicht mit Magnesiumsulfat-, sondern mit Magnesiumchloridlösung anzustellen (?).

Ammoniak verhält sich gegen neutrale Magnesiumsalzlösungen scheinbar ähnlich, indem ebenfalls Magnesiumhydroxyd gefällt wird. Man versetze Magnesiumsulfatlösung zuerst mit einem Ammoniumsalz (Salmiak) oder mit einer Säure (Salzsäure) und Ammoniak; es wird gar keine Fällung eintreten. Es beruht dies darauf, dass die Magnesiumsalze sich mit Ammoniaksalzen zu Doppelsalzen vereinigen, welche durch Ammoniak nicht zersetzt werden. Aus der neutralen Lösung des Magnesiumsulfats wird daher durch Ammoniak das Magnesium nur teilweise, und zwar zur Hälfte (?) als Hydroxyd gefällt, die andere Hälfte bleibt in Lösung (?). Aus Chlormagnesiumlösung fällt nur der dritte Teil (?). Was ist Carnallit?

Aus einer eine genügende Menge Ammoniumsalze enthaltenden Magnesiumlösung wird aus derselben Ursache auch durch fixe Alkalien, ausser sie sind im Ueberschuss, keine Magnesia gefällt. Man versetze Magnesiumsulfatlösung zuerst mit Salzsäure und Ammoniak und dann mit wenig Natronlauge; es tritt keine Fällung ein. Fügt man mehr Natronlauge zu oder kocht, so fällt Magnesiumhydroxyd nieder und bei Ueberschuss von Alkali und fortgesetztem Kochen wird das Magnesium vollständig als Hydroxyd abgeschieden (?). Gefälltes Magnesiumhydroxyd löst sich in Salmiaklösung vollständig auf (?).

Kohlensaure Alkalien erzeugen in der Lösung des Magnesiumsalzes einen voluminösen Niederschlag von basisch kohlensaurem Magnesium (?), welches in Wasser unlös-

lich ist, aber in Salmiak sich löst. Eine mit Salmiak versetzte schwefelsaure Magnesiumlösung bleibt auf Zusatz von kohlen-saurem Natrium klar, beim Kochen entsteht Fällung (?).

Die Fällung der Magnesia durch kohlen-saures Natrium ist in der Kälte nicht vollständig (?), die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt beim Erhitzen auf's Neue basisches Carbonat fallen (?). — Saure kohlen-saure Alkalien geben mit Magnesiumsalzlösungen kalt keinen Niederschlag, beim Kochen fällt ein weisses Salz (?). Magnesia alba löst sich in Wasser bei Einleiten von Kohlen-säure (?), beim Erwärmen lässt diese Lösung wieder einen weissen Niederschlag fallen. Das natürliche, kohlen-saure Magnesium (Magnesit) ist das normale Salz (?), enthält kein Krystallwasser, ist isomorph mit Kalkspat und wird in ganzen Stücken von Säuren schwer angegriffen.

Man fälle eine grössere Menge von verdünnter schwefel-saurer Magnesiumlösung mit Sodalösung in der Siedehitze, filtrire und wasche den Niederschlag aus; derselbe ist nach dem Trocknen ein lockeres, weisses Pulver (Magnesia alba). Bei gelindem Erwärmen schon verliert die Magnesia alba Wasser und Kohlen-säure unter Hinterlassung von Magnesiumoxyd (?), (Magnesia usta).

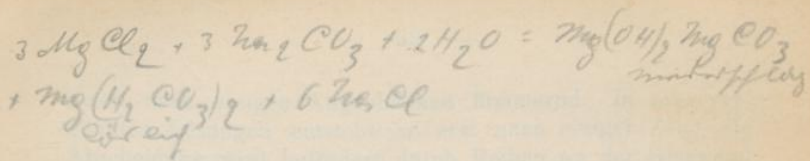
Die Magnesia ist eine ziemlich starke Basis, welche auch die stärksten Säuren vollständig neutralisirt und die meisten Metalle als Hydroxyde aus ihren Salzlösungen ausfällt (?).

Kohlen-saures Ammonium fällt die verdünnte Magnesiumsalzlösung kalt nicht; beim Erwärmen entsteht eine Fällung. Die mit Salmiak versetzte Lösung des Magnesiumsalzes wird durch kohlen-saures Ammonium auch beim Erwärmen nicht getrübt (?).

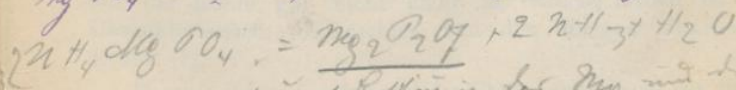
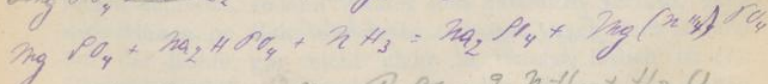
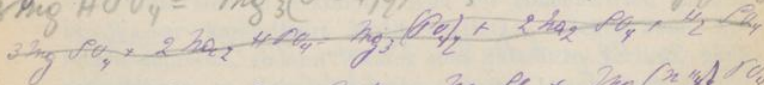
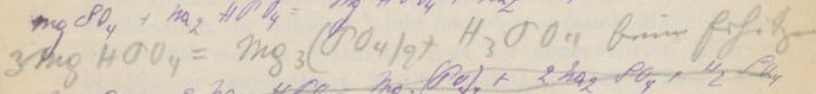
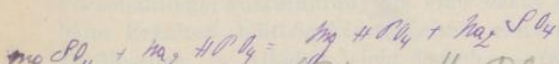
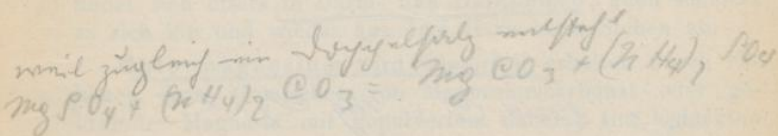
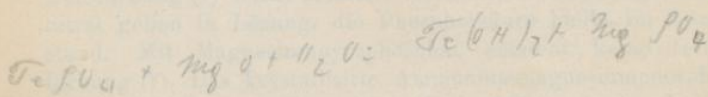
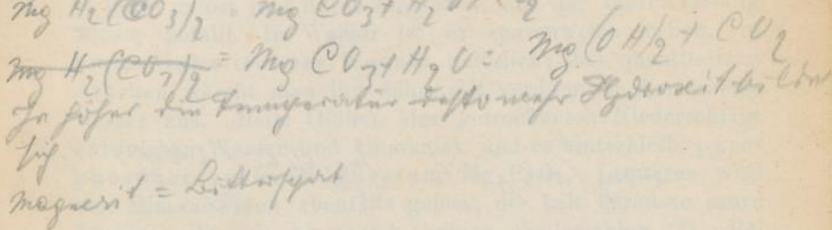
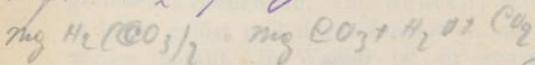
Phosphorsaurer Natrium gibt nur mit sehr concentrirter Magnesiumsalzlösung sofort einen Niederschlag (?), in verdünnten Lösungen entsteht erst beim Erhitzen eine Fällung, die überstehende Flüssigkeit reagirt alsdann sauer. Bei Gegenwart von Ammoniumsalz und freiem Ammoniak wird durch phosphorsaurer Natrium die Magnesia vollständig als phosphorsaurer Ammonium-Magnesium (?) gefällt. Der Niederschlag ist anfangs voluminös, wird aber rasch dichter und krystallinisch, in verdünnter Flüssigkeit wird er

3 Mg
1 mg
Magnesia
Mg H₂
Mg H₂
Magnesia
Mg

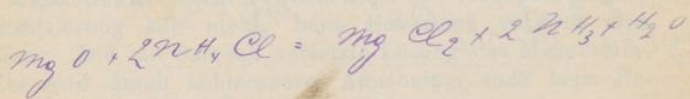
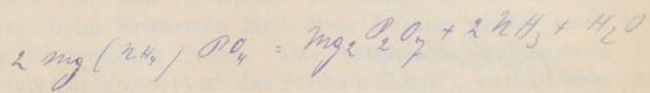
mit
Mg p 6
Mg p 6
Mg p 6
Mg p 6
Mg p 6



die freie CO₂ ist Mg carbonat



gibt die Bestimmung des Mg mit dem H₂SO₄



Durch $\text{mg} \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ können $\text{mg} \text{Cl}_2$ nicht
 wasserfrei aufstellen werden

sch
 dün
 Ab
 und
 ger
 er
 wie
 a m
 Ar
 wa
 ent
 ph
 vor
 Lö
 lä
 sä
 dar
 wie
 dur
 Ge
 nit
 sta
 für
 fin
 es

hit
 bra
 Po
 bei
 Ze
 nit
 in
 hit
 der
 au
 Ch
 Er

schon nach einigen Augenblicken flimmernd. In sehr verdünnten Lösungen entsteht er erst nach einiger Zeit, die Abscheidung wird befördert durch Reiben an der Glaswand und der Niederschlag setzt sich dann vornehmlich an den geriebenen Stellen an. Von Säuren, selbst Essigsäure, wird er leicht gelöst und durch Ammoniak aus der sauren Lösung wieder gefällt. In Wasser ist er spurenweise löslich, in ammoniakalischem Wasser unlöslich; bei quantitativen Arbeiten wäscht man ihn daher mit verdünntem Ammoniakwasser aus. Beim Glühen des getrockneten Niederschlags entweichen Wasser und Ammoniak und es hinterbleibt pyrophosphorsaures Magnesium $Mg_2P_2O_7$. Letzteres wird von Mineralsäuren ebenfalls gelöst; die kalt bereitete saure Lösung gibt mit Ammoniak keinen Niederschlag (?). Bei längerem Erhitzen der sauren Lösung geht die Pyrophosphorsäure vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure über, die dann durch Ammoniak als Ammoniummagnesiumphosphat wieder fällbar ist. Phosphorsaures Ammoniummagnesium wird durch eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silber unter Gelbfärbung (?) leicht zersetzt, Ammonium- und Magnesiumnitrat gehen in Lösung, die Phosphorsäure bleibt im Rückstand. Mit Magnesiumpyrophosphat entsteht keine Gelbfärbung (?). Das krystallisirte Ammoniummagnesiumphosphat findet sich öfters in Darm- und Harnsteinen, auch scheidet es sich hin und wieder aus dem Harn beim Stehen ab.

Chlormagnesium wird wasserfrei erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Magnesiumcarbonat oder gebrannter Magnesia mit gepulvertem Salmiak (im bedeckten Porzellantiegel auszuführen) als eine leicht schmelzende und beim Erkalten blättrig-krystallinisch erstarrende Masse (?). Zerfließlich, in Alkohol leicht löslich — (auch Magnesiumnitrat löst sich in Alkohol). Aus der concentrirten Lösung in Wasser krystallisirt $MgCl_2 + 6H_2O$, welches beim Erhitzen schmilzt, sodann Wasser und Salzsäure verliert, nach dem Glühen im Rohr nur mehr teilweise, nach dem Glühen auf der Kohle gar nicht mehr in Wasser löslich ist (?). Charakteristisch, Unterschied von den übrigen alkalischen Erden (?).

Dampft man eine Lösung des Chlormagnesiums mit über-

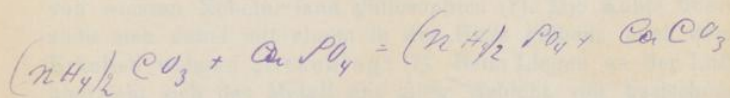
schüssigem gelbem Quecksilberoxyd ein und erhitzt dann bis zur Verflüchtigung des Quecksilberchlorids, so wird alles Magnesium in das Oxyd verwandelt. Wichtig für die quantitative Trennung der Magnesia von den Alkalien.

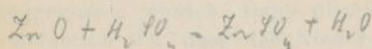
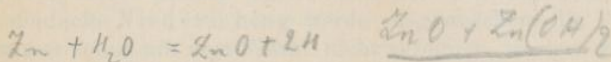
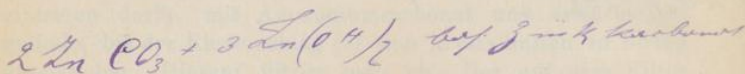
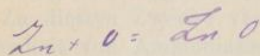
Scheidung der Magnesia von den übrigen alkalischen Erden und den Alkalien.

Man löse etwa eine Messerspitze Magnesiumchlorid und Chlornatrium in 5 cem Gypslösung (als Vertreter der Calcium-Strontium-Baryumgruppe), und führe mit dieser Lösung eine Trennung von Magnesium, Calcium und Natrium aus.

Zu diesem Zwecke versetze man, nachdem für die Anwesenheit von Ammoniaksalz (?) und Ammoniak gesorgt ist (durch Zusatz von etwas Salzsäure und soviel Ammoniak, dass die Flüssigkeit darnach riecht, wobei keine Fällung eintreten darf), mit Ammoniumcarbonat und erwärme (?) gelinde, bis der Niederschlag (?) sich krystallinisch zu Boden gesetzt hat. Hierauf filtrirt man ab. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag werde ausgewaschen, die Waschwasser sollen mit dem Filtrat nicht vereinigt, sondern können weggegossen werden. Dann überzeuge man sich durch Controlreaction (?), dass der Niederschlag thatsächlich das Ca enthält. Aus dem Filtrat, welches Magnesium und Natrium enthalten muss, kann in diesem Falle das Magnesium natürlich nicht mit phosphorsaurem Natrium abgeschieden werden. Man verfährt auf folgende Weise. Man dampfe das Filtrat zur Trockene, verjage durch gelindes Glühen die Ammoniumsalze (?), nehme mit wenig Wasser und etwas Salzsäure auf und versetze mit Barytwasser¹⁾ bis zur alkalischen Reaction, wodurch Magnesiumhydroxyd — was muss der Niederschlag, da die ursprüngliche Substanz Gyps enthielt, noch enthalten? — gefällt wird. Das Filtrat von der Magnesia werde durch Kochen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat vom gelösten Baryt befreit. Nach dem Absitzen wird filtrirt, eingedampft, gelinde geglüht (?) und im Rückstand (?) schliesslich auf Na geprüft.

¹⁾ Zur quantitativen Trennung wird Quecksilberoxyd statt Baryt angewendet.

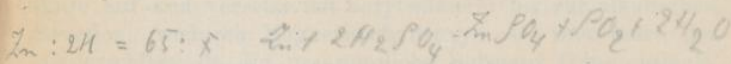




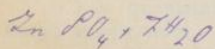
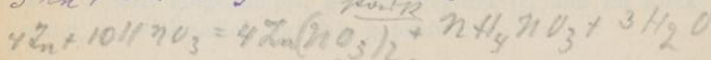
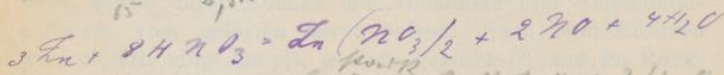
$$\text{Zn} : \text{Zn(OH)}_2 = 10 : x$$

$$65 : 166 = 10 : x$$

$$x = \frac{1660}{65} = 25$$



$$x = \frac{130}{65} = 2, \text{H}$$



Reaktion
punkt

Da
und ve
von w
zieht s
Erkalt
überzi
Carbon

Gr

Mi
stoffge

ist (?)

verdü

ein.

so wir

und s

viel C

Gram

E

Schw

V

Gase

prod

von

folge

benu

Z

lich

Rea