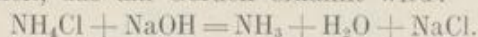


**Analytisches.** Natronlauge setzt aus Ammoniumsalzen Ammoniak in Freiheit, das am Geruch erkannt wird:



Es handelt sich hierbei um die Ionenreaktion:  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_4\text{OH}$ , das Ammoniumhydroxyd spaltet sich aber wieder in Wasser und Ammoniak (S. 167). Die Fällungsreaktionen des Ammoniumjons gleichen denen des Kaliumjons. Platinchlorwasserstoffsäure gibt einen gelben, kristallinen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid,  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  (Platinsalmiak), und Weinsäure fällt aus der mit Natriumazetat versetzten Lösung kristallinisches Ammoniumbitartrat,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{NH}_4$ . Ein sehr empfindliches Reagens auf Ammoniak und Ammoniumverbindungen ist das NESSLER'sche Reagens (eine stark alkalische Lösung von Kaliumquecksilberjodid), das noch in den verdünntesten Lösungen einen braunroten Niederschlag oder wenigstens eine gelbrote Färbung hervorruft. Hierauf beruht der Nachweis des Ammoniaks im Trinkwasser (S. 65).

## Lithium, Li.

Atomgewicht 7,0.

Das Lithium kommt in geringer Menge in vielen Silikaten neben dem Kalium und Natrium vor, größere Mengen enthalten nur wenige Mineralien, namentlich der Lepidolith oder Lithionglimmer, ein Alkali-Aluminium-Fluorsilikat, und der Triphylin, ein eisen- und manganhaltiges Alkaliphosphat. Geringe Mengen finden sich häufig in Mineralquellen, namentlich den kochsalzhaltigen, auch in der Asche mancher Pflanzen ist es enthalten, so im Tabak, im Kakao und im Zuckerrohr. Der Name des Metalls ist von lithos, Stein, abgeleitet, der an seine Auffindung in Mineralien erinnern soll.

Das Lithium schließt sich den Alkalimetallen darin an, daß es nur einwertig auftritt, es zeigt aber in der Löslichkeit seiner Salze erhebliche Abweichungen von denen des Kaliums und Natriums. Namentlich durch die Schwerlöslichkeit seines Karbonats und Phosphats nähert es sich der nächsten Reihe des periodischen Systems, den Metallen der Calciumgruppe, so daß es als Übergangsglied zwischen beiden Gruppen gelten kann. Es besitzt von allen Alkalimetallen das niedrigste Atomgewicht, den höchsten Schmelzpunkt und den am wenigsten ausgeprägten elektropositiven Charakter. Das metallische Lithium, das durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids gewonnen wird, hat das spezifische Gewicht 0,53 und ist damit der leichteste aller bei gewöhnlicher Temperatur festen Stoffe. Es ist ein silberweißes Metall, das bei 186° schmilzt, ist härter als Natrium und viel weniger reaktionsfähig als dieses. An feuchter Luft oxydiert es sich, doch wirkt es auf Wasser mit viel geringerer Heftigkeit als Natrium. Lithium und seine Verbindungen färben die Flamme lebhaft karmoisinrot, was zu seiner Erkennung dient. Das Lithiumspektrum zeigt eine helle Linie im Rot und eine schwächere im Orange. In der Medizin gelten die Lithiumsalze als harnsäurelösende Mittel, da das Lithium ein leicht lösliches harnsäuress Salz bildet, namentlich das Karbonat wird hierzu verwandt, die Quellen von Baden-Baden und Kreuznach dienen wegen ihres Lithiumgehalts als Heilmittel gegen Blasenleiden und Gicht.



Das metallische Lithium bildet beim Erhitzen im Wasserstoffstrome ein ziemlich beständiges Lithiumhydrür,  $\text{LiH}$ , und ebenso verbindet es sich direkt mit Stickstoff zu Lithiumnitrid,  $\text{Li}_3\text{N}$ , das mit Wasser unter Bildung von Lithiumhydroxyd und Ammoniak reagiert:  $\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{LiOH} + \text{NH}_3$ . Die Leichtigkeit, mit der sich das Lithium in der Wärme mit Stickstoff verbindet, macht es zur Trennung des Argons vom Stickstoff geeignet (S. 163).

Lithiumchlorid,  $\text{LiCl}$ , ist hygroskopisch, zerfließt an der Luft und ist auch in Alkohol und in Alkoholäther löslich, ebenso das Bromid und Jodid, das Fluorid,  $\text{LiF}$ , hingegen ist in Wasser schwer löslich (worin es mit dem Calciumfluorid übereinstimmt).

Das Lithiumoxyd,  $\text{Li}_2\text{O}$ , entsteht bei der Verbrennung des Lithiums, das Hydroxyd,  $\text{LiOH}$ , erhält man durch Einwirkung des Metalls auf Wasser oder durch Umsetzung von Lithiumsulfat mit Barytwasser:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{LiOH} + \text{BaSO}_4$  und Eindampfen des Filtrats. Es bildet eine weiße, durchsichtige Masse, die sich in etwa 8 T. Wasser zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit löst. Auch das Chlorat,  $\text{LiClO}_3$ , und das Nitrat,  $\text{LiNO}_3$ , sind zerfließlich, das Sulfat,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , leicht löslich. Von den Phosphaten ist das beständigste das schwer lösliche tertiäre Salz,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , das sich aus einer Lösung, in der Lithium- und Phosphatjonen zusammentreffen, als weißer, kristallisierter Niederschlag ausscheidet, der sich in etwa 2500 T. Wasser löst. Seine Bildung dient als Erkennungsreaktion für Lithium.

**Lithiumkarbonat,  $\text{LiCO}_3$ , Lithium carbonicum,** ist wegen seiner geringen Löslichkeit leicht rein zu erhalten. Es wird in der Regel durch Umsetzung von Lithiumchlorid mit Natrium- oder Ammoniumkarbonat gefällt und dadurch gereinigt, daß man es in Wasser suspendiert und Kohlendioxyd einleitet, wobei es als Bikarbonat,  $\text{LiHCO}_3$ , in Lösung geht, worauf sich beim Erwärmen das Monokarbonat wieder ausscheidet. Die größere Löslichkeit des Bikarbonats gegenüber dem Monokarbonat weicht von dem Verhalten des Kaliums und Natriums ab, stimmt aber wieder mit dem der Calciumgruppe überein. Das Lithiumkarbonat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 75 T. Wasser, noch weniger in heißem Wasser, wie Kalium- und Natriumkarbonat ist es stark hydrolysiert, die Lösung reagiert daher alkalisch. Das Salz schmilzt gegen  $700^\circ$ , gibt dabei aber schon Kohlendioxyd ab.

Prüfung. Das Lithiumkarbonat muß sich in 80 T. kaltem Wasser lösen (Unterschied vom Calciumkarbonat). Ein Gehalt an Kalium- und Natriumkarbonat wird daran erkannt, daß die salzsaure Lösung des Salzes, zur Trockne verdampft, einen in Alkohol unlöslichen Rückstand hinterläßt, während Lithiumchlorid darin leicht löslich ist. Daß kein anderes Karbonat beigemischt ist, läßt sich auch durch Titration mit Normal-Salzsäure feststellen. Ferner prüft man auf Chlorid, Sulfat, Calcium und Metalle der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe.

#### Übersicht über die Alkalimetalle.

Nach ihren Atomgewichten ordnen sich die Alkalimetalle in folgende Reihe: Lithium 7,0, Natrium 23,0, Kalium 39,1, Rubidium 85,4, Caesium 132,8. In derselben Reihenfolge ändern sich ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften. Der elektropositive Charakter, die Affinität zum Sauerstoff und die Neigung, in den Jonenzustand überzugehen, ist bei dem Element mit dem höchsten Atomgewicht, dem Caesium, am stärksten ausgebildet, am schwächsten beim Lithium. Die Schmelz- und Siedepunkte der Metalle fallen mit



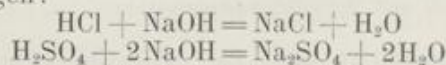
steigendem Atomgewicht, während die spezifischen Gewichte im allgemeinen steigen, doch zeigt sich hier eine Unregelmäßigkeit bei Kalium.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Atomgewicht	7,0	23,0	39,1	85,45	132,81
Spez. Gewicht	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87
Schmelzpunkt	186°	97°	62°	38°	26°
Siedepunkt	über 950°	c. 900°	757°	696°	670°

In derselben Reihenfolge ändern sich die Löslichkeiten mancher Salze. Daß das Lithium nach seinen Eigenschaften den Übergang zur Calciumgruppe bildet, stimmt damit überein, daß auch in andern Reihen des periodischen Systems das Glied mit dem niedrigsten Atomgewicht den Übergang zur nächsten Gruppe vermittelt.

#### Normallösungen und ihre Verwendung in der Maßanalyse.

Um den Gehalt einer Lösung an einer Säure quantitativ zu bestimmen, kann man sie in ein schwer lösliches Salz überführen und dieses wägen. Aus dem Gewicht des Salzes läßt sich das der Säure berechnen. So wird aus der Salzsäure durch Silbernitrat Silberchlorid,  $\text{AgCl}$ , aus der Lösung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ , als praktisch unlöslicher Niederschlag gefällt. Hierbei wird aber nicht nur die freie, sondern auch die in Form löslicher Salze vorhandene Säure bestimmt, denn Silbernitrat ist nicht ein Reagens auf Salzsäure, sondern auf Chlor-Jon, Bariumsulfat ein solches auf  $\text{SO}_4$ -Jon (S. 87). Handelt es sich darum, den Gehalt einer Lösung an freier Säure festzustellen, so ist das gleichbedeutend mit einer quantitativen Bestimmung der Wasserstoffjonen, da diese die saure Natur bedingen. Man bedient sich hierzu der Maßanalyse, bei der der Gehalt einer Lösung nicht durch Wägung festgestellt wird, sondern durch Messung des Volumens der Lösung, die eine bestimmte chemische Wirkung auszuüben vermag. Hierzu dienen die Normallösungen, das sind Lösungen, die das Äquivalentgewicht einer Substanz, in Grammen ausgedrückt, in einem Liter gelöst enthalten. Das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs,  $\text{HCl}$ , beträgt 36,46 ( $\text{H} = 1$ ,  $\text{Cl} = 35,46$ ), und da seine Molekel ein Wasserstoffatom enthält, so stellt die Salzsäure eine einbasische Säure dar, ihr Äquivalentgewicht ist mithin gleich dem Molekulargewicht. Eine Normalsalzsäure ist demnach eine solche, die 36,46 g  $\text{HCl}$ , d. h. ein Mol<sup>1</sup>, im Liter gelöst enthält. Die Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , enthält zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome, sie ist zweibasisch und aus den beiden Gleichungen:

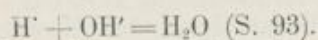


ersieht man, daß eine Molekel Schwefelsäure die doppelte Säurewirkung auszuüben vermag wie eine Molekel Chlorwasserstoff. Es ist also eine Molekel Schwefelsäure zwei Molekeln Chlorwasserstoff gleichwertig oder äquivalent, das Äquivalentgewicht der Schwefelsäure ist daher gleich ihrem halben Molekulargewicht, und eine Schwefelsäurelösung, die dieselbe Menge Säurewasserstoff enthalten soll, wie eine

<sup>1</sup> Ein Mol ist eine Grammmolekel, d. h. das Molekulargewicht einer Substanz in Grammen, s. S. 31.



Normalsalzsäure, darf nur ein halbes Mol Schwefelsäure im Liter enthalten, also 49 g ( $H_2SO_4 = 98$ , denn  $2H = 2$ ,  $S = 32$ ,  $4O = 64$ ). Sämtliche Normal Säuren enthalten also im gleichen Volumen dieselbe Menge Säurewasserstoff, nämlich 1 g im Liter (genau 1,008 g, S. 26). Während die Wirkung der Säuren vom Säurewasserstoff abhängt, beruht die der Basen auf dem Hydroxyl, das als Jon aufzutreten vermag. Wie bei der Besprechung der elektrolytischen Dissoziation auseinandergesetzt wurde, beruht jede Neutralisation einer Säure durch eine Base auf der Reaktion:



Soll nun eine Lauge einer Säure gleichwertig sein, d. h. soll ein bestimmtes Volumen der Lauge durch das gleiche Volumen der Säure neutralisiert werden, so muß die Menge der jonisierbaren Hydroxyle in der Lauge dieselbe sein, wie die der jonisierbaren Wasserstoffatome in der Säure. Eine Normallauge ist also eine solche, die im Liter ein Grammäquivalent Hydroxyl enthält, d. h. 17 g ( $H = 1$ ,  $O = 16$ ). Demnach enthält eine Normal-Kalilauge im Liter ein Mol oder 56,1 g KOH ( $K = 39,1$ ,  $O = 16$ ,  $H = 1$ ), ein Liter einer zweisäurigen Base aber, wie des im Barytwasser enthaltenen Barythydrats  $Ba(OH)_2$ , nur ein halbes Mol. Läßt man zu einer Säure von unbekanntem Gehalt eine Normallauge fließen, und besitzt man ein Mittel, zu erkennen, wann die gesamte freie Säure in gebundenen Zustand übergegangen ist, so kann man den Gehalt der ursprünglichen Lösung an freier Säure aus der Menge der verbrauchten Lauge berechnen. Zur Erkennung des Neutralitätspunktes dienen die Indikatoren, das sind Substanzen, die in saurer Lösung eine andere Farbe zeigen als in alkalischer, wie der Lakmusfarbstoff, der in saurer Lösung rot, in alkalischer blau ist. Zur Abmessung der Lösungen dienen die Pipetten und Büretten. Die Pipette (Abb. 51), die mit einer Marke versehen ist, bis zu der sie eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter faßt, wird durch Ansaugen mit der Säure gefüllt, deren Gehalt festgestellt werden soll, und die in ein Becherglas gegeben wird. Hierzu gibt man einige Tropfen des Indikators und läßt aus einer Bürette (Abb. 52), die in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilt ist, die Normallauge zufließen, bis der Farbenwechsel erfolgt. Ein Liter einer Normallauge neutralisiert 1 g Säurewasserstoff, 1 ccm mithin 0,001 g, aus der Anzahl Kubikzentimeter der Lauge, die zur Neutralisation erforderlich sind, läßt sich mithin der Gehalt an freier Säure berechnen. Auf dieselbe Weise läßt sich der Gehalt einer Lauge durch Neutralisation mit einer Normal Säure feststellen. Die Genauigkeit der Bestimmung wird erhöht, wenn man an Stelle der Normallösungen verdünntere Lösungen anwendet, z. B.  $\frac{1}{10}$ -Normallösungen, die  $\frac{1}{10}$  Gramm-Äquivalent, und  $\frac{1}{100}$ -Normallösungen, die  $\frac{1}{100}$  Gramm-Äquivalent der wirksamen Substanz im Liter enthalten.

Man nennt die Maßanalyse auch volumetrische Analyse oder Titrieranalyse, die Operation selbst titrieren und spricht vom Titer der Lösungen, worunter man ihren Gehalt (ob normal,  $\frac{1}{10}$  normal usw.)

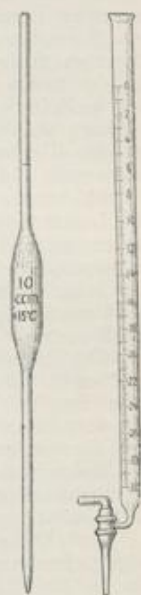


Abb. 51. Abb. 52.  
Pipette. Bürette.



versteht (vom franz. titre, Titel). Die maÑanalytische Bestimmung von Säuren wird als Acidimetrie, die der Laugen als Alkalimetrie bezeichnet.

Bei der Erklärung des Begriffs der Stärke der Säuren und Basen wurde darauf hingewiesen, daß die Dissoziation der Elektrolyte keine vollständige ist, sondern daß sich z. B. in der Salzsäure neben H-Jonen und Cl-Jonen noch ein Bruchteil undissoziierter HCl-Molekeln befindet (S. 115). Dennoch wird bei der Neutralisation der gesamte Säurewasserstoff nach der Gleichung  $H^+ + OH^- = H_2O$  in Wasser übergeführt, wie bei der Besprechung des Massenwirkungsgesetzes auseinandergesetzt worden ist (S. 152).

Die Genauigkeit einer titrimetrischen Bestimmung hängt außer von der Genauigkeit der Abmessung der Lösungen vor allem davon ab, daß die benutzte Normallösung den richtigen Gehalt besitzt.

Zur Herstellung einer Normalsalzsäure, die von allen Normalsäuren die all-gemeinste Verwendung findet, geht man am zweckmäßigsten von der entwässerten Soda als Urtitersubstanz aus. Soda setzt sich mit Salzsäure nach der Gleichung um:  $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$ . Die Lösung der Soda zeigt stark alkalische Reaktion (s. hydrolytische Spaltung), die in dem Augenblicke verschwindet, in dem sich die gesamte Soda mit Salzsäure umgesetzt hat. Als Indikator dient Methylorange, das durch die bei der Reaktion frei werdende Kohlensäure nicht beeinflußt wird. Methylorange ist in saurer Lösung rot, in alkalischer gelb. Zur Herstellung der entwässerten Soda erhitzt man chemisch reines, verwittertes Natriumkarbonat im Platintiegel eine halbe Stunde auf 270–300°, was am besten im Sandbade geschieht. Die erhitzte Substanz wird noch warm in gut verschließbare Wägereöhrchen gefüllt. Die Salzsäure bringt man zunächst auf das spezifische Gewicht 1,020, was einem Gehalt von etwa 4% oder 40 g HCl in einem Liter entspricht. Da die Normalsalzsäure im Liter 36,46 g HCl enthält, so ist die vierprozentige Lösung etwas zu stark. In welchem Verhältnis sie zu verdünnen ist, um eine Normalsäure darzustellen, erfährt man auf folgende Weise. 1,061 g der entwässerten Soda werden genau abgewogen, ohne Verlust in ein Becherglas gespült und in wenig Wasser gelöst. Hierzu gibt man 4–5 Tropfen einer Lösung von 0,02 g Methylorange in 100 ccm Wasser und läßt die Salzsäure aus der Bürette so lange zufließen, bis die anfangs gelbe Lösung gerade orangefarben geworden ist. Aus der Gleichung  $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$  geht hervor, daß ein Mol Soda zwei Mol Chlorwasserstoff zur Umsetzung erfordert, und da das Molekulargewicht der wasserfreien Soda 106,1 beträgt, so verbrauchen 106,1 g Soda 2 · 36,46 g HCl oder 2 Liter Normalsäure zur Neutralisation. Die abgewogenen 1,061 g Soda werden mithin bis zum Farbenumschlag des Indikators 20 ccm Normal-Salzsäure erfordern. Da die zur Titration benutzte Salzsäure etwas stärker ist, als normal, so wird man etwas weniger als 20 ccm verbrauchen. Angenommen der Verbrauch an Salzsäure beträgt 19,2 ccm, dann ergibt der Ansatz  $19,2 : 0,8 = 1000 : x$  mit wieviel ccm Wasser ein Liter der Säure zu verdünnen ist, um zu einer Normalsäure zu werden.

Zur Einstellung der Normallauge löst man 60–70 g Kalihydrat in 1 l destilliertem Wasser, bringt in ein Becherglas 20 ccm der Normalsalzsäure und einige Tropfen Methylorange und läßt die Kalilauge aus der Bürette zufließen, bis Farbenumschlag erfolgt. Da eine Normalkalilauge 56,1 g KOH im Liter enthält, so wird die wie angegebene bereitete Lösung etwas zu stark sein, man verbraucht also zur Neutralisation der 20 ccm Normalsalzsäure weniger als 20 ccm der Kalilauge. In welchem Verhältnis sie zu verdünnen ist, folgt aus dem soeben für die Einstellung der Salzsäure gegebenen Ansatz.<sup>1</sup>

Zur Erläuterung der bei der Acidimetrie und Alkalimetrie in Betracht kommenden Rechnungen mögen die folgenden Beispiele dienen.

1) 10 ccm einer Salzsäure verbrauchen zur Neutralisation 32 ccm Normal-Kalilauge, wie stark ist die Salzsäure? Aus der Gleichung  $KOH + HCl = KCl + H_2O$  ergibt sich, daß 1 Mol KOH, also 1 Liter Normal-Kalilauge, 1 Mol, d. h. 36,46 g HCl neutralisiert, also

<sup>1</sup> Über andere Methoden der Einstellung von Normallösungen sowie über die Ausführung der einzelnen Bestimmungen vgl. die Lehrbücher der MaÑanalyse von WEINLAND und von MEDICUS.



1 Liter Normal-Kalilauge entspricht 36,46 g HCl  
 1 ccm " " " " 0,03646 g HCl  
 32 ccm " " " entsprechen  $0,03646 \cdot 32 = 1,1664$  g HCl, die  
 in jenen 10 ccm der Salzsäure enthalten sind.

2) Zur Neutralisation von 10 ccm einer Natronlauge sind 16 ccm einer Normal-säure erforderlich. (Da sämtliche Normalsäuren gleichwertig sind, so ist es natür-lich gleichgültig, ob Normal-Salzsäure, -Schwefelsäure oder eine andere Normalsäure angewandt wird.) Wie stark ist die Natronlauge? 1 Liter einer Normalsäure neu-tralisiert 1 Mol oder 40 g NaOH, also

1 Liter Normalsäure entspricht 40 g NaOH  
 1 ccm " " " " 0,04 g NaOH  
 16 ccm " " " entsprechen  $0,04 \cdot 16 = 0,64$  g NaOH.

Die 10 ccm Natronlauge enthalten also 0,64 g NaOH.

**Theorie der Indikatoren.** Die Indikatoren, die in der Alkalimetrie und Acidi-metrie benutzt werden, sollen das Verschwinden der sauren oder alkalischen Reaktion einer Flüssigkeit durch einen Farbenwechsel anzeigen. Die Substanz, die am längsten hierzu Verwendung findet, ist der Lakmusfarbstoff, der aus verschiedenen Flechten gewonnen wird, und der in saurer Lösung rot, in alkalischer blau ist. Heute wird eine Anzahl künstlich dargestellter organischer Farbstoffe zu dem gleichen Zweck angewandt, von denen die folgenden die gebräuchlichsten sind:

	In saurer Lösung	In alkalischer Lösung
Phenolphthalein	farblos	rot
Rosolsäure	gelb	rosa
Para-Nitrophenol	farblos	gelb
Methylorange	rot	gelb.

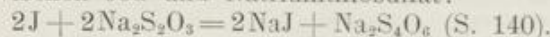
Die Indikatoren sind Verbindungen, die selbst entweder den Charakter von Säuren oder Basen haben. Ihr Farbenwechsel beruht darauf, daß sie bei der Bildung von Salzen oder bei der elektrolytischen Dissoziation eine Umlagerung in anders gefärbte Verbindungen erleiden. Versetzt man daher eine Lösung, die einen Indikator saurer Natur enthält, mit einer Lauge, so geht der Indikator in sein Salz über und es erfolgt Farbenwechsel. Die Indikatoren dürfen indessen nur sehr schwache Säuren oder Basen sein. Die Stärke einer Säure wird bedingt durch ihre Fähigkeit, in Wasser-stoffjonen und Säureanionen zu dissoziieren. Denken wir uns eine außerordentlich schwache Säure, wie sie das Phenolphthalein darstellt, so wird dessen Dissoziation in wässriger Lösung nur ganz unmerklich sein, und infolgedessen zeigt die Lösung die Farbe des nichtdissoziierten Phenolphthaleins, d. h. sie ist farblos. Gibt man eine Base, z. B. Natronlauge, hinzu, so bildet sich das Natriumsalz des Phenolphthaleins, und dieses ist von intensiv roter Farbe. Eine starke Säure hingegen wäre, auch wenn sie die Bedingung erfüllt, daß sie als Salz oder in dissoziiertem Zustande eine andere Farbe besitzt, als in nicht dissoziiertem, als Indikator nicht brauchbar, denn als starke Säure ist sie auch in wässriger Lösung ohne Salzbildung schon weitgehend dissoziiert und zeigt die Farbe ihrer Salze, auf Zusatz einer Base tritt also kein Farbenumschlag, sondern nur eine intensivere Färbung ein. (Dieselben Betrachtungen lassen sich auf die basischen Indikatoren anwenden, da aber alle gebräuchlichen Indikatoren Säuren sind, so soll hier nur auf diese Bezug genommen werden.) Es müßte demnach eigent-lich das Phenolphthalein, das unter allen Indikatoren die schwächste Säure darstellt, auch der brauchbarste Indikator sein, doch ist für viele Zwecke ein Indikator von stärker saurer Natur erforderlich, wie die folgende Betrachtung zeigt. Eine sehr schwache Säure erfordert zur Salzbildung eine starke Base, zwischen schwachen Säuren und schwachen Basen tritt die Salzbildung nur sehr unvollkommen ein (vgl. Hydrolytische Spaltung), gibt man daher zu einer mit Phenolphthalein versetzten Lösung eine schwache Base, wie Ammoniak, so findet der Farbenwechsel nur allmählich statt, da sich erst bei einem großen Überschuß der Base eine genügende Menge des gefärbten Salzes bildet. Bei der Titration von Ammoniak kann man daher Phenolphthalein nicht verwenden. Stärkere Säuren hingegen, wie Para-Nitrophenol und Rosolsäure, bilden auch mit Ammoniak beständige Salze und deren Farbe tritt schon bei dem geringsten Überschuß von Ammoniak hervor. Daraus ergibt sich, daß Indikatoren von sehr schwach saurer Natur nur bei der Titration von Säuren mit sehr starken Basen, wie Kali- und Natronlauge, verwendbar sind. Nun haben wir es als eine Folge des Massen-wirkungsgesetzes kennen gelernt, daß die Dissoziation eines jeden Elektrolyten durch einen gleichjonigen Zusatz verringert wird (S. 152), die Dissoziation, die ein Indikator schon in wässriger Lösung kraft seiner Säurenatur erleidet, wird also durch Zusatz einer stärkeren Säure verschwinden. Gibt man z. B. einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Para-Nitrophenol zu destilliertem Wasser, so tritt schon eine, wenn auch



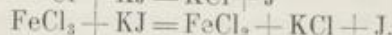
geringe Gelbfärbung infolge der Eigendissoziation des Indikators hervor, die aber auf Zusatz eines Tropfens einer starken Säure, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, verschwindet, da die starke Vermehrung der Konzentration der Wasserstoffjonen ein Zurückgehen der Dissoziation des Para-Nitrophenols zur Folge hat. Eine schwache Säure, wie Essigsäure, bringt viel weniger Wasserstoffjonen in die Lösung, von ihr ist also viel mehr erforderlich, um die Dissoziation des Indikators zurückzudrängen und das Verschwinden der Farbe herbeizuführen. Da aber die Brauchbarkeit eines Indikators davon abhängt, daß er schon beim geringsten Überschuß von Base oder Säure seine Farbe wechselt, sind solche Indikatoren, die selbst stärkere Säurenatur besitzen, nur bei der Titration starker Säuren verwendbar, während schwache Säuren sehr schwach saure Indikatoren erfordern. Hieraus ergibt sich für die Anwendung der Indikatoren die folgende Regel:

Bei der Titration einer starken Base mit einer starken Säure und umgekehrt kann jeder Indikator zur Anwendung kommen. Eine schwache Base erfordert einen Indikator mit stärker ausgeprägter Säurenatur (Para-Nitrophenol, Rosolsäure), doch ist dann die Titration mit einer starken Säure auszuführen; eine schwache Säure hingegen kann nur mit einer starken Base titriert werden, wobei ein sehr schwach saurer Indikator (Phenolphthalein) angewandt werden muß.

**Jodometrie.** Dieser Zweig der Maßanalyse dient zur Bestimmung des in einer Lösung vorhandenen freien Jods. Sie beruht auf der Umsetzung zwischen Jod und Natriumthiosulfat:

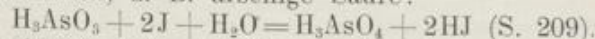


Man benutzt hierzu eine  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung, das ist eine solche, die  $\frac{1}{10}$  Mol Natriumthiosulfat in einem Liter enthält. Wie die Gleichung zeigt, erfordert 1 Atom Jod zur Umsetzung 1 Molekel Natriumthiosulfat, und da das Atomgewicht des Jods 126,92 beträgt, so entfärbt 1 Liter der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung 12,692 g Jod oder 1 cm der Thiosulfatlösung entspricht 0,012692 g Jod. Man läßt die Natriumthiosulfatlösung aus der Bürette zu der jodhaltigen Lösung zufließen, bis Entfärbung eingetreten ist und berechnet aus dem hierzu erforderlichen Volumen der Thiosulfatlösung die Menge des Jods. Zur Verstärkung der Endreaktion dient als Indikator Stärkelösung, die durch die geringsten Spuren Jod dunkelblau gefärbt wird, aber der jodhaltigen Flüssigkeit erst zugefügt werden darf, wenn diese nur noch wenig Jod enthält (nur noch blaß gelb gefärbt ist), da sich sonst blaue unlösliche Teilchen von Jodstärke ausscheiden, wodurch der Lösung Jod entzogen wird. Man kann auf jodometrischem Wege alle solche Substanzen bestimmen, die mit Jodiden unter Jodausscheidung reagieren, z. B. freies Chlor oder Eisenchlorid:



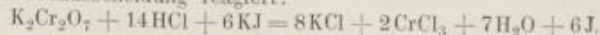
Auf Grund der Reaktionsgleichung wird aus der Menge des ausgeschiedenen Jods die des Chlors bzw. Eisens berechnet.

Ebenso lassen sich Verbindungen, die mit freiem Jod reagieren, indem sie es in Jodjon umwandeln und dadurch entfärben, jodometrisch bestimmen, z. B. arsenige Säure:



Hierzu dient eine  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung, also eine solche, die  $\frac{1}{10}$  Gramm-atom, d. h. 12,692 g Jod in einem Liter enthält.

Zur Darstellung der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung kann man nicht  $\frac{1}{10}$  Mol des Salzes abwägen und zum Liter lösen, da es keinen ganz konstanten Kristallwassergehalt besitzt. Man geht am besten von einer der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung äquivalenter Lösung von Kaliumbichromat aus, das in salzsaurer Lösung mit Kaliumjodid unter Jodausscheidung reagiert:





1 Molekel Kaliumbichromat setzt also 6 Atome Jod in Freiheit, und da 1 Molekel Natriumthiosulfat 1 Atom Jod entfärbt, so ist in jodometrischer Hinsicht 1 Molekel Kaliumbichromat 6 Molekeln Natriumthiosulfat äquivalent. Löst man also  $\frac{1}{60}$  Mol Kaliumbichromat zu 1 Liter, so wird ein bestimmtes Volumen dieser Lösung aus einer angesäuerten Kaliumjodidlösung so viel Jod in Freiheit setzen, als durch das gleiche Volumen einer  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung entfärbt wird. Das Molekulargewicht des Kaliumbichromats beträgt 294,54,  $\frac{1}{60}$  Mol also 4,909. Man löst 4,909 g aus heißem Wasser umgekristallisiertes und in gepulvertem Zustande bei 100° getrocknetes Kaliumbichromat zu einem Liter, gibt hiervon 25 ccm zu einer Lösung von 1,5 g Kaliumjodid in 100 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Salzsäure und läßt von der durch Auflösen von 25–26 g Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) in 1 Liter Wasser hergestellten Lösung aus einer Bürette zufließen. Sobald die Hauptmenge des Jods entfärbt und die Lösung nur noch gelb gefärbt ist, gibt man einige ccm Stärkelösung hinzu und titriert weiter bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Von einer  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung würden hiervon 25 ccm erforderlich sein, da die wie angegeben dargestellte Lösung etwas stärker ist, so verbraucht man etwas weniger. Sind z. B. 24 ccm der Thiosulfatlösung verbraucht worden, so sind 24 Volumen auf 25 zu verdünnen, um eine  $\frac{1}{10}$ -Normallösung darzustellen.

Zur Darstellung der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung bringt man etwa 13 g reines Jod in einen Literkolben, versetzt mit ganz wenig Wasser und gibt 20 g Kaliumjodid hinzu, das den Zweck hat, das Jod in Lösung zu bringen (S. 101). Nach erfolgter Lösung wird zum Liter aufgefüllt. Von dieser Lösung, die etwas stärker ist als  $\frac{1}{10}$ -normal, gibt man 20 ccm in ein Becherglas, verdünnt mit 100 ccm Wasser und titriert das Jod wie eben beschrieben mit der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung. Man wird etwa mehr als 25 ccm von ihr verbrauchen (da die Jodlösung zu stark ist). Verbraucht man z. B. 26 ccm, so muß man, um eine  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung zu erhalten, 25 Volumen der Jodlösung auf 26 Volumen verdünnen.

### Salzlösungen.

Die Trennung der Salze, die durch Umsetzungen in wässerigen Lösungen entstehen, beruht auf ihrer verschiedenen Löslichkeit. Jeder Stoff, der mit einer Flüssigkeit in Berührung kommt, geht zum Teil in sie über, er löst sich auf, wenn auch die Löslichkeit so gering sein kann, daß sie praktisch nicht zur Wahrnehmung gelangt, absolut unlösliche Stoffe gibt es nicht. Der Grad der Löslichkeit ist von der Natur des festen Körpers und von der der Flüssigkeit, sowie von der Temperatur und dem Druck abhängig. Der Druck ist von sehr geringer Wirkung, und zwar befördert er die Löslichkeit in den Fällen, in denen sie mit einer Volumenverminderung verbunden ist (entspr. dem LE CHATELIER'schen Prinzip, S. 119), einen sehr großen Einfluß übt aber die Wärme aus, die im allgemeinen die Löslichkeit begünstigt. Es gibt aber auch eine Anzahl von Salzen, deren Löslichkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt, und zwar ist das der Fall, wenn die Auflösung mit Wärmeabgabe verbunden ist. Bei weitem die meisten Salze lösen sich unter Abkühlung, d. h. sie besitzen eine negative Lösungswärme, ihre Auflösung wird daher durch Wärme befördert, wird hingegen bei der Auflösung Wärme frei, so wirkt künstliche Erwärmung der Auflösung entgegen, gemäß dem von VAN'T HOFF aufgestellten Satz, daß Wärme jede Veränderung begünstigt, die unter Wärmeaufnahme erfolgt, während sie Veränderungen, die unter Abgabe von Wärme verlaufen, entgegenwirkt. Um die Beziehungen zwischen Temperatur und Löslichkeit anschaulich zu machen, kann man die Löslichkeit durch eine Kurve ausdrücken, indem man die Temperatur von links nach rechts, den Prozentgehalt der gesättigten Lösung von unten nach oben abmißt. Die Zeichnung auf folgender Seite (Abb. 53) gibt die Löslichkeitskurven einer Anzahl Kalium- und Natriumsalze für die Temperaturen von 0–100°. Es ergibt sich daraus z. B., daß das Natriumchlorid bei 100° nahezu dieselbe



Löslichkeit besitzt wie bei 0°, daß hingegen die des Kaliumnitrats mit steigender Temperatur ganz enorm wächst. Das Natriumsulfat zeigt zwei verschiedene Kurven, die sich bei 32° schneiden, entsprechend der Erscheinung, daß das Salz bei dieser Temperatur seine größte Löslichkeit besitzt. Da sich unterhalb 32° das kristallwasserhaltige Salz  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ausscheidet, oberhalb 32° das wasserfreie, so haben wir es hier mit zwei verschiedenen Verbindungen zu tun, deren jede ihre eigene Löslichkeitskurve aufweist, und der Knick, den die Kurve des Natriumsulfats zeigt, ist der Treffpunkt dieser beiden Kurven. Der Begriff der gesättigten und ungesättigten Lösung

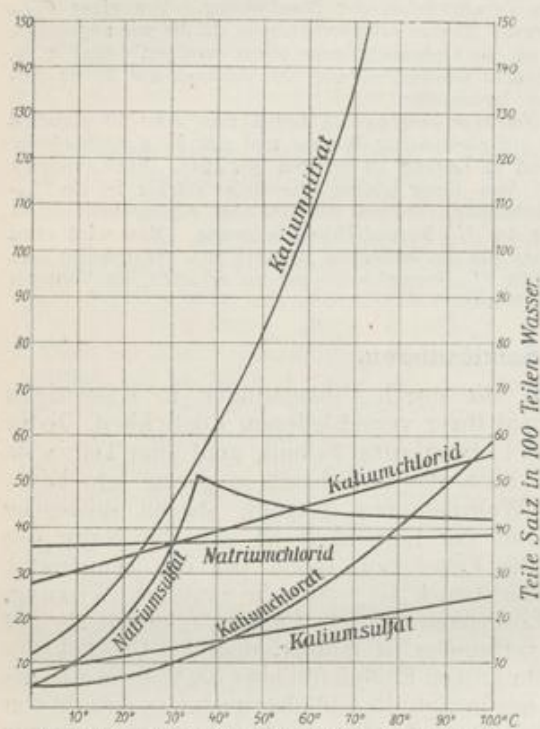


Abb. 53. Die Löslichkeitskurven einiger Salze.

und des Löslichkeitsprodukts ist schon früher auseinandergesetzt worden (S. 152).  
 Beim Abkühlen einer verdünnten Salzlösung friert zunächst das reine Lösungsmittel aus, bis die Konzentration der Lösung einen bestimmten Grad erreicht hat, dann kristallisiert ein Gemisch von Lösungsmittel mit gelöstem Stoff, das dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Lösung im Augenblick des Erstarrens. Kühlt man eine gesättigte Lösung ab, so fällt zunächst gelöste Substanz aus, bis sich wiederum bei einer bestimmten Temperatur ein Gemisch von Lösungsmittel mit gelöstem Stoff abscheidet. Die Temperatur, bei der die Ausscheidung des Gemisches stattfindet, und seine Zusammensetzung sind in beiden Fällen dieselbe. Man nennt dieses in konstantem Verhältnis ausfallende Gemisch aus Salz und Eis ein Kryohydrat (kryos, Eis) oder eutektisches Gemisch (eu, günstig, und tékō, zerschmelze, d. h. leicht schmelzbar), und den Punkt, bei dem das Erstarren eintritt, den eutektischen Punkt. Bei einer Kochsalzlösung liegt der eutektische Punkt bei  $-22^\circ$ . Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt fallen bei einem Kryohydrat, wie bei einer einheitlichen Substanz, zusammen, ein inniges Gemisch von Kochsalz und Eis schmilzt also bei  $-22^\circ$ . Der Schmelzpunkt eines Kryohydrats stellt demnach die tiefste Temperatur dar, die durch eine Kältemischung zu erreichen ist, die aus dem betreffenden Salz und Eis besteht (S. 58).

Dieselben Betrachtungen gelten auch für Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, wie Metalllegierungen, die Lösungen mehrerer Metalle ineinander darstellen. Eine eutektische Legierung



ist die am niedrigsten schmelzende Mischung, die sich aus mehreren Metallen darstellen läßt (vgl. die niedrig schmelzenden Legierungen des Wismuts (S. 224).

### Die Erdalkalimetalle.

Diese Gruppe umfaßt fünf Metalle, die nur zweiwertige Ionen bilden. Den Namen „Erdalkalimetalle“ führen sie, weil ihre Oxyde dem Wasser alkalische Réaktion erteilen, während sie durch ihre Schwerlöslichkeit an die eigentlichen „Erden“ erinnern. Sie zerfallen in zwei Untergruppen, deren eine Calcium, Strontium und Barium, die andere Magnesium und Beryllium umfaßt.

### Calcium, Ca.

Atomgewicht 40,09.

Das Calcium gehört zu den verbreitetsten Metallen, kommt aber nur in Form seiner Verbindungen vor, besonders häufig als Karbonat,  $\text{CaCO}_3$  (Kalkstein, Marmor, Kreide), als Sulfat,  $\text{CaSO}_4$  (Gips), als Fluorid,  $\text{CaF}_2$  (Flußspat), ferner als Silikat und Phosphat. Auch im tierischen Organismus spielen die Calciumverbindungen eine wichtige Rolle, so bestehen die Schalen der Muscheln im wesentlichen aus Calciumkarbonat, die Knochen der Säugetiere aus Calciumphosphat. Das häufigste aller Calciumsalze ist das Karbonat, das als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller nicht natürlich vorkommenden Calciumverbindungen dient.

Das metallische Calcium wird durch elektrolytische Zersetzung von geschmolzenem Calciumchlorid gewonnen. Es ist ein auf der frischen Schnittfläche silberweißes Metall vom spezifischen Gewicht 1,52 und dem Schmelzpunkt  $800^\circ$ . Auf Wasser wirkt es sehr langsam, auf verdünnte Säuren schnell unter Wasserstoffentwicklung ein. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Calciumoxyd, doch bildet sich hierbei auch eine Verbindung von Calcium mit Stickstoff, das Calciumnitrid. Das Calcium tritt in seinen Verbindungen nur zweiwertig auf, es bildet mithin die Ionen  $\text{Ca}^{++}$ . Seine Salze mit den Halogenen sind in Wasser leicht löslich mit Ausnahme des Calciumfluorids, von den andern Salzen sind durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet das Sulfat, das Silikat, das Oxalat und das neutrale Karbonat und Phosphat.

Wird metallisches Calcium im Wasserstoffstrom erhitzt, so entsteht Calciumhydrid,  $\text{CaH}_2$ , eine weiße, feste Verbindung. Mit Stickstoff verbindet sich das Calcium bei Rotglut zu Calciumnitrid,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , einer hellbraunen Masse, die durch Wasser in Calciumhydroxyd und Ammoniak zerlegt wird:  $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$ .

#### Verbindungen des Calciums mit den Halogenen.

Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , Calcium chloratum, Chlorcalcium, kommt im Tachhydrit,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , vor, ferner im Meerwasser und in der Ackererde. Es wird in der Technik in großen Mengen als Nebenprodukt gewonnen, z. B. beim Ammoniaksodaverfahren oder bei der Darstellung des Kohlendioxyds durch Einwirkung von Salzsäure auf Calciumkarbonat:

