

Chemische Beobachtungen

Autor(en): **Brunner, C.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern**

Band (Jahr): - **(1860)**

Heft 459-460

PDF erstellt am: **11.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-318693>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

C. Brunner.

Chemische Beobachtungen.

(Vorgetragen den 15. Dezember 1860.)

1) Bereitung der rauchenden Salpetersäure.
Die in allen Handbüchern zu dieser Bereitung enthaltene Vorschrift geht darauf hinaus, Salpeter mit einer Quantität Schwefelsäure zu destilliren, welche die zur Bildung von einfach schwefelsaurem Kali erforderliche Menge nur wenig übersteigt. Dabei wird, besonders gegen das Ende der Destillation, ein Antheil Salpetersäure durch die etwas hohe Temperatur zersetzt und liefert theils Untersalpetersäure, theils salpetrige Säure, wodurch die überdestillirte Salpetersäure die bekannte rothe Färbung und rauchende Eigenschaft erhält. Allein auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure nach der jetzt allgemein üblichen Methode der Salpetersäurebereitung, da man ungefähr gleiche Theile Schwefelsäure und Salpeter anwendet, entsteht eine ganz kleine Menge rauchender Salpetersäure, von welcher man das Destillat durch mässige Erwärmung zu befreien pflegt.

Setzt man bei der gewöhnlichen Darstellung der Salpetersäure einen Körper zu, welcher zersetzend auf dieselbe einwirkt, so erhält man von Anfang an rothe rauchende Säure. Zu diesem Ende wandte ich früher einen Zusatz von Schwefel an. *) Da jedoch die auf solche Art bereitete Säure immer einen kleinen Antheil Schwefelsäure enthält, von welcher sie durch Rektifiziren

*) Mittheilungen. Jahrgang 1853, S. 262.

befreit werden muss, so ergab sich seither als zweckmässiger, die reduzierende Wirkung durch einen organischen Körper zu veranlassen. Ein gutes Verhältniss ist folgendes :

100 Salpeter werden mit 3,5 Stärkemehl zerrieben, das Gemenge in eine Retorte gefüllt und mit 100 englischer Schwefelsäure von 1,85 übergossen. Die Mündung der Retorte wird in eine 3—4 Fuss lange Glasröhre gesteckt (ohne alle Verkittung), so dass diese die Verlängerung des Retortenhalses bildet und diese ebenso in eine gewöhnliche tubulirte Vorlage, welche gut abgekühlt ist. Die Destillation beginnt gewöhnlich schon ohne Erwärmung, durch sehr gelinde Erwärmung wird sie beendigt. 100 Salpeter liefern auf diese Art ungefähr 60 vollkommen reine stark roth gefärbte rauchende Säure.

Zu empfehlen ist es, eine Retorte zu wählen, in welcher das ursprünglich eingefüllte Gemenge nur $\frac{1}{2}$ des Raumes einnimmt.

2) Die **Bereitung des antimonsauren Kalis** zum Behufe der Anwendung als Reagens dürfte am leichtesten auf folgende Art geschehen.

Man trägt in kleinen Antheilen ein Gemenge aus gleichen Theilen gepülverten Brechweinsteins und Salpeter in einen glühenden Tiegel ein. Nachdem die Masse verbrannt ist, wird noch $\frac{1}{4}$ Stunde mässig geblüht, wobei sie Anfangs etwas schäumt, zuletzt aber ruhig fliesst. Man nimmt nun den Tiegel aus dem Feuer und zieht nach hinlänglichem Erkalten die Masse mit warmem Wasser aus. Sie lässt sich leicht herauspöhlen und setzt nun ein schweres weisses Pulver ab, von welchem die Flüssigkeit abgegossen wird. Man concentrirt sie nun durch Abdampfen. Nach 1—2 Tagen setzt sich eine teigartige Masse daraus ab, welche mit dem

ersten erhaltenen Pulver vereinigt und auf Fließpapier getrocknet wird. — Aus 100 Brechweinstein wird ungefähr 36 des genannten Salzes erhalten.

3) Die **Darstellung des metallischen Chroms** geschieht bekanntlich nach der unlängst von *Wöhler* angegebenen Methode durch Reduktion des Chromchlorids mittelst metallischen Zinks. Da die Bereitung jenes Salzes nicht ohne Schwierigkeit ist, so wandte ich folgendes Verfahren an, welches ein gutes Resultat gab:

30 Theile zerriebenes doppelt chromsaures Kali,

40 Schwefel,

50 wasserfreies kohlensaures Natron,

werden in einem bedeckten hessischen Tiegel ungefähr eine Stunde lang mässig geglüht. Nach dem Erkalten zieht man die Masse mit warmem Wasser aus. Aus der erhaltenen Natronschwefelleberlösung setzt sich ein schweres, gewöhnlich etwas krystallinisches, theilweise auch amorphes Pulver, Schwefelchrom, ab, welches vollkommen ausgewaschen und getrocknet wird. Die Menge desselben beträgt 26 — 27.

Um dieses Präparat in Chromchlorid zu verwandeln, füllt man es in eine böhmische Glasröhre (eine sogenannte Verbrennungsröhre) und lässt bei kaum anfangender Glühhitze einen anhaltenden Strom getrockneten Chlorgases hindurch streichen. Chlorschwefel destillirt ab und Chromchlorid bleibt in dem Apparate. Da dieses etwas zusammenbackt, so entgeht bei der Operation ein Theil des Schwefelchroms der Einwirkung. Man zieht nun mit einem etwas starken, am Ende hackenförmig gebogenen Messingdraht das gebildete Salz heraus, zerreibt es und behandelt es noch einmal ebenso. Die Beendigung der Operation ergibt sich aus der Beschaffenheit des Präparates. Es muss dasselbe ein gleichförmiges,

hell violette, krystallinisch blättriges, etwas weich anzuühlendes Pulver darstellen; in Wasser darf sich nur wenig davon auflösen. Sollte im Gegentheil eine merkliche Menge davon (mit grüner Farbe) gelöst werden, so muss das erhaltene Präparat nach vorherigem Zerreiben noch einmal mit Chlorgas behandelt werden. Zuletzt wäscht man es mit Wasser aus.

Das so dargestellte Chlorid gab, nach Wöhler's Vorschrift mit Zink behandelt, metallisches Chrom in kleinen, aber sehr deutlichen Krystallen.

4) Die unterchlorige Säure als Oxydations- und Aufschliessungsmittel. In dem Verlaufe der eben angeführten Versuche über Chrom wurde die Erfahrung gemacht, dass Chromoxyd durch Einwirkung von unterchloriger Säure in statu nascente ungemein leicht in Chromsäure verwandelt wird. Dieses führte auf eine Behandlung des Chromeisensteins zum Behuf seiner Analyse, welche eben so leicht als sicher zum Ziele führt. Dieselbe besteht in Folgendem:

Man macht ein Gemenge des möglichst fein gepulverten (am besten geschlämmten) Minerals mit seinem achtfachen Gewichte zerriebenen chlorsauren Kali, übergiesst dieses in einem Gefässe mit möglichst flachem Boden mit einer erkalteten Mischung aus zwei Volumtheilen gewöhnlicher (englischer) Schwefelsäure und ein Volum Wasser und lässt es leicht bedeckt 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei es einige Male mit einem Glasstabe aufgerührt wird. Nach dieser Zeit wird das Gemenge zur Beendigung der Wirkung gelinde erwärmt. Es erscheint nun gewöhnlich vollkommen zersetzt und in der breiartigen Masse sind Krystalle von Chromsäure sichtbar. Man verdünnt nun mit Wasser und lässt einige Zeit bei gelinder Wärme

digeriren. Alles löst sich auf bis auf einen geringen Rückstand von Kieselerde, welche auf das Filter gebracht und ausgewaschen wird. Sollte dieselbe nicht vollkommen weiss erscheinen, welches der Fall sein kann, wenn das Mineral nicht sehr fein gepülvert war, so wird sie noch einmal der nämlichen Behandlung mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure unterworfen.

Zu bemerken ist dabei, dass während der Digestion keine Erwärmung anzuwenden ist. Abgesehen davon, dass hiedurch kleine, obgleich ungefährliche Explosionen, die leicht einen Verlust herbeiführen, veranlasst werden, so wird auch die freiwerdende unterchlorige Säure unnützer Weise ausgetrieben. Auch ist anzurathen, die Schwefelsäure in 2 Antheilen, den zweiten etwa 2 — 3 Stunden nach der ersten, zuzusetzen. Auf 1 Gramm des Minerals sind 15 C. C. der in oben angeführtem Verhältnisse verdünnten Säure hinreichend.

Die weitere Analyse der so erhaltenen Auflösung kann nun nach einer der bekannten Methoden geschehen. Vielleicht möchte die folgende die passendste sein.

Man übersättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak bei gelinder Wärme. Der entstehende Niederschlag, welcher nebst dem Eisenoxyd und der Thonerde eine Spur Chromsäure enthält, die ihm durch Auswaschen nicht entzogen werden kann, wird im Platintiegel mit kohlen-saurem Natron und ganz wenig Salpeter leicht geglüht, die durch Ausziehen der erkalteten Masse mit Wasser erhaltene, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit der ersten mit Ammoniak gefällt, diese nun mit Salpetersäure übersättigt, die Chromsäure durch Digeriren mit schwefliger Säure in Oxyd reduzirt und hierauf als solches in der Wärme mit Ammoniak niedergeschlagen.

Die Zerlegung des zuerst erhaltenen eisenoxydhaltigen Niederschlages geschieht auf die bekannte Art.

Ebenso wie Chromeisenstein können noch andere Mineralien mit Vortheil durch dieses Verfahren aufgeschlossen werden, wie z. B. Molybdänglanz,*) Uranpecherz. Zu bemerken ist jedoch, dass bei manchen ein anderes Verdünnungsverhältniss der Schwefelsäure erforderlich ist, welches durch einen vorläufigen Versuch mit einer nur kleinen Menge aufgesucht werden muss. Uebergiesst man nämlich die eben genannten mit einer nach dem obigen Verhältniss verdünnten Säure, so entstehen sogleich ziemlich heftige Explosionen. Nimmt man aber Schwefelsäure, die mit ihrem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser verdünnt worden, so geschieht die Zersetzung vollkommen ruhig.

Es ist wohl anzunehmen, dass von diesem Verfahren noch weitere Anwendungen gemacht werden könnten.

*) Um den Molybdänglanz zu pülvorn, zerreibt man ihn in einer Achatschaale mit seinem doppelten Volumen Quarz. Bei quantitativen Bestimmungen müsste der letztere gewogen und nachher als Kieselerde in Abzug gebracht werden.

Verzeichniss der für die Bibliothek der Schweiz. Naturf. Gesellschaft eingegangenen Geschenke.

Von der Akademie der Wissenschaften in Turin:

Memorie. Seria seconda. Tomo 18. Torino 1859. 4.

Von der königl. Akademie der Wissenschaften in Amsterdam:

1) Verslagen en Mededenlingen. 5 (Litterkunde), 10 (Naturkunde), Amsterdam 1860. 8.

2) Jaarboek voor 1859. Amsterdam 1860. 8.

3) Verslag over den Paolworm. Amsterdam 1860. 8.

4) Catalogus van de boekerij. I., 2. Amsterdam 1860. 8.
